

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

**INTERACTION OF RADIATION  
WITH SOLIDS**



***БИТТ-2017***

Материалы  
12-й Международной  
конференции  
Минск, Беларусь  
19-22 сентября 2017 г.

***IRS-2017***

Proceedings  
of the 12<sup>th</sup> International  
Conference  
Minsk, Belarus  
September 19-22, 2017

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

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

Материалы 12-й Международной конференции  
Минск, Беларусь, 19–22 сентября 2017 г.

## **INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS**

Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference  
Minsk, Belarus, September 19-22, 2017

Минск  
Издательский центр БГУ  
2017

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

Редакционная коллегия:  
профессор, доктор физико-математических наук  
*В.В. Углов* (отв. ред.);  
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 12-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 19—22 сент. 2017 г. / редкол.: В.В. Углов (отв.ред.) [и др.]. — Минск: Изд. центр БГУ, 2017. — 483 с.  
ISBN 978-985-553-446-5.

В сборнике приведены доклады, представленные на 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (19-22 сентября 2017 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, влияние излучений на структуру и свойства покрытий, современное оборудование для радиационных технологий.

Адресуется научным сотрудникам и студентам естественнонаучных факультетов вузов.

УДК 538.97- 405(06)  
ББК 22.37я431

ISBN 978-985-553-446-5

© БГУ, 2017  
© Оформление. РУП «Издательский центр БГУ», 2017

## ***Программный комитет***

Абламейко С.В. - председатель (Беларусь)  
Углов В.В. - заместитель председателя  
(Беларусь)  
Комаров Ф.Ф. - заместитель председателя  
(Беларусь)  
Баран Л.В. - ученый секретарь (Беларусь)

Анищик В.М. (Беларусь)  
Асташинский В.М. (Беларусь)  
Белый А.В. (Беларусь)  
Бондаренко Г.Г. (Россия)  
Вендлер Э. (Германия)  
Воеводин В.Н. (Украина)  
Гапоненко С.В. (Беларусь)  
Григонис А. (Литва)  
Дин Х. (Китай)  
Жуковский П. (Польша)  
Кадыржанов К.К. (Казахстан)  
Калин Б.А. (Россия)  
Кислицин С.Б. (Казахстан)  
Коваль Н.Н. (Россия)  
Лигачев А.Е. (Россия)  
Неклюдов И.М. (Украина)  
Овчинников В.В. (Россия)  
Пилипенко В.А. (Беларусь)  
Погребняк А.Д. (Украина)  
Ремнев Г.Е. (Россия)  
Скуратов В.А. (Россия)  
Федосюк В.М. (Беларусь)  
Шулов В.А. (Россия)  
Яловец А.П. (Россия)

## ***Оргкомитет конференции***

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

## ***Program Committee***

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

Anishchik V.M. (Belarus)  
Astashinskij V.M. (Belarus)  
Byeli A.V. (Belarus)  
Bondarenko G.G. (Russia)  
Wendler E. (Germany)  
Voyevodin V.N. (Ukraine)  
Gaponenko S.V. (Belarus)  
Grigonis A. (Lithuania)  
Ding H. (China)  
Zukowski P. (Poland)  
Kadyrzhanov K.K. (Kazakhstan)  
Kalin B.A. (Russia)  
Kislitsin S.B. (Kazakhstan)  
Koval N.N. (Russia)  
Ligachev A.E. (Russia)  
Neklyudov I.M. (Ukraine)  
Ovchinnikov V.V. (Russia)  
Pilipenko V.A. (Belarus)  
Pogrebnyak A.D. (Ukraine)  
Remnev G.E. (Russia)  
Skuratov V.A. (Russia)  
Fedosyuk V.M. (Belarus)  
Shulov V.A. (Russia)  
Yalovets A.P. (Russia)

## ***Organizing Committee***

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

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b><u>Секция 1</u></b>	
<b><u>Процессы взаимодействия излучений и плазмы с твердым телом</u></b>	
<b>G.G. Bondarenko, I.V. Borovitskaya, V.N. Pimenov, V.A. Gribkov, M. Paduch, A.I. Gaidar, V.V. Paramonova, E.V. Morozov</b> Effect of irradiation in the plasma focus device on the structure of the vanadium surface.....	14
<b>V.A. Fedorov, A.A. Shlykova, M.F. Gasanov</b> Millisecond laser processing of Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glass with single pulses.....	16
<b>A.A. Ivanenko, I.A. Tambasov, A.A. Pshenichnaia, N.P. Shestakov</b> Flexible film wide range absorber based on diamond-graphite mixture and polyethylene.....	18
<b>Abdullah Kaplan, Mert Şekerci</b> Some neutron induced reaction cross-section calculations on <sup>89</sup> Y.....	20
<b>K.B. Kazenov, E.N. Poznyrev, A.A. Reshetnikov, G.G. Bondarenko</b> Monitoring of neutron fields of nuclear reactors of VVER-1000 type with increase of nominal power of nuclear reactor.....	23
<b>L.S. Martseniuk</b> The effects of interaction of coherent water systems with low intensive electromagnetic radiation	25
<b>Mert Şekerci, Abdullah Kaplan</b> Reaction cross-section calculations for some deuteron induced reactions on <sup>89</sup> Y.....	27
<b>А.П. Артемов, А.Г. Русских, А.С. Жигалин, С.А. Чайковский, В.И. Орешкин, А.В. Федюнин</b> Исследование сильноточного катодного факела радиографическим методом.....	30
<b>Ходор Баззал, А.Р. Фадаиян, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин</b> Исследования процессов образования нитрида алюминия в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав Д16Т в атмосфере воздуха	33
<b>А.В. Борздов, В.М. Борздов</b> Моделирование методом Монте-Карло фототока субмикронного КНИ-МОП-транзистора при воздействии пикосекундного лазерного излучения.....	36
<b>О.В. Буганов, А.Д.Замковец, А.Н.Понявина, А.Д. Широканов, С.А. Тихомиров</b> Динамика нестационарного поглощения многослойных наноструктур Ag-Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> .....	38
<b>Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин, Г.Т. Маслова, М.П. Патапович, М.В. Сергей</b> Лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия высохших капель плазмы крови в диагностике и лечении опухолей мозга.....	41
<b>А.В. Васильев, И.А. Большакова, М.В. Булавин, И.С. Васильевский, Н.И. Каргин, Я.Я. Кость, Т. Kuesch, С.А. Куликов, М.И. Радишевский, М.Н. Стриханов, Ф.М. Шурыгин</b> Влияние нейтронных потоков высокой интенсивности на чувствительность металлических сенсоров Холла.....	44
<b>М.М. Гут, Е.М. Толстопятов</b> Модель термохимических процессов лазерной абляции политетрафторэтилена, предварительно обработанного ионизирующей радиацией.....	46
<b>С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин</b> Особенности ионно-пучковых методов анализа полиэтилентерефталата.....	48
<b>Л.А. Калинин, П.Н. Гракович, С.Р. Аллаяров</b> Влияние предварительного радиационного облучения на лазерную абляцию поливинилиденфторида.....	51
<b>А.И. Комяк, Н.П. Вилейшикова, А.А. Зажогин, Е.В. Комяк</b> Исследование процессов образования нанокластеров оксидов урана и алюминия на поверхности оксидированного алюминия сдвоенными лазерными импульсами.....	53
<b>В.С. Ковивчак, Ю.Г. Кряжев</b> Формирование наноструктурированного углерода на поверхности хлорполимеров при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности.....	56

<b>Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов</b> Управление интенсивностью ИК люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек $Ag_2S$ с молекулами тиазиновых красителей.....	58
<b>В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко, К.Г. Джанджгава, А.Н. Эсауленко</b> Особенности надбарьерного скольжения краевых дислокаций в твердых растворах под воздействием лазерных импульсов.....	60
<b>Д.Н. Мейсак, Г.В. Горохов, Д.С. Быченко, П.П. Кужир</b> Разработка широкополосного поглотителя СВЧ излучения на основе углеродных нанотрубок.....	62
<b>Е.С. Парфенова, А.Г. Князева</b> Начальная стадия воздействия потока заряженных частиц на процессы в диффузионной зоне.....	64
<b>Б.К. Рахадиллов, М.К. Скаков</b> Захват водорода и дейтерия в вольфраме при облучении плазменным пучком.....	67
<b>Л.Ю. Садовская, Т.В. Свиридова, А.И. Кокорин, И.И. Азарко, Н.М. Лапчук, В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов</b> Наноструктурированные пленки $TiO_2:MoO_3$ с фотоаккумулирующей функцией.....	70
<b>Д.И. Тишкевич, С.С. Грабчиков, С.Б. Ластовский, Л.С. Цыбульская, В.С. Шендюков, А.В. Труханов</b> Радиационные экраны для полупроводниковых приборов на основе электролитически осажденных покрытий $Bi$ и эффективность их защиты от электронного излучения.....	72
<b>А.А. Хомич, А.А. Аверин, О.Н. Поклонская, А.И. Ковалев, М.В. Козлова, Р.А. Хмельницкий, В.Г. Ральченко, Н.А. Поклонский, А.В. Хомич</b> Спектры фотолюминесценции радиационно-индуцированных дефектов в алмазе.....	75
<b>А.А. Хомич, И.И. Власов, О.А. Шендерова, О.Н. Поклонская, А.Н. Деревяго, А.А. Аверин, А.Ф. Попович, Р.А. Хмельницкий, С.А. Вырко, А.В. Хомич</b> О природе полосы « $1630\text{ см}^{-1}$ » в спектрах комбинационного рассеяния алмазов.....	78
<b>А.А. Хомич, В.Г. Ральченко, О.Н. Поклонская, А.И. Ковалев, М.В. Козлова, А.Ф. Попович, Р.А. Хмельницкий, Н.А. Поклонский, А.В. Хомич</b> Влияние облучения быстрыми нейтронами на инфракрасные спектры поглощения CVD-алмазов.....	81
<b>Н.Н. Черенда, А.П. Ласковнев, А.В. Басалай, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий</b> Элементный состав поверхностных слоев меди, легированных атомами титана, циркония и хрома при воздействии компрессионных плазменных потоков.....	84
<b>В.В. Шеховцов, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин</b> Плазменная сфероидизация алюмосиликатных частиц.....	87

## **Секция 2**

### **Радиационные эффекты в твердом теле**

<b>Veli Çapalı, Abdullah Kaplan</b> Neutron induced reaction cross-section calculations and GEANT4 simulation for the fusion reactor material $SiO_2$ .....	89
<b>A. Deshkovskaya</b> Investigation of long-range effect in glasses after ion implantation.....	93
<b>Margaryta Starchyk, Galyna Gaidar, Larysa Marchenko, Myroslava Pinkovska, Volodymyr Popov, Galyna Shmatko, Valentina Varnina</b> Structure changes in silicon irradiated by high energy ions of hydrogen, deuterium and helium...	96
<b>Ali Nadi Kaplan, Mert Şekerci, Veli Çapalı</b> Investigation of proton and alpha radiation effects on polymer concrete by using GEANT4.....	98
<b>Michael Lee, Jacques O'Connell and Vladimir Skuratov</b> Thermal annealing and simulation of fission fragment self-irradiation of baddeleyite.....	101
<b>D. Murzalinov, A. Akilbekov, A. Dauletbekova, L. Vlasukova, M. Makhavikou</b> Modification of amorphous Si-rich $SiN_x$ matrix by irradiation with swift heavy ions.....	103
<b>J. O'Connell, V.A. Skuratov, G. Aralbayeva, M. Saifulin, A. Dauletbekova, M. Zdorovets</b> Surface damage in $TiO_2$ and $Al_2O_3$ induced by swift heavy ions.....	106

<b>R.A. Rymzhanov, M.M. Saifulin, A. Akilbekov, G. Aralbaeva</b> Numerical estimation of fission fragments flux on surface of fuel cladding.....	108
<b>Tahir Tilki, Mert Şekerci, Veli Çapalı, Abdullah Kaplan, Mustafa Yavuz</b> Comparison of bentonite and Sn doped bentonite samples under the effects of proton and electron irradiation.....	111
<b>Arno Janse van Vuuren, Vladimir Skuratov, Anel Ibraeva, Maxim Zdorovets</b> The effect of swift heavy ion irradiation on the microstructures of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and AlN.....	114
<b>Mustafa Yavuz, Veli Çapalı, Mert Şekerci, Abdullah Kaplan, Tahir Tilki</b> Investigation of proton and electron irradiation effects on perlite and different rate lead containing samples of perlite.....	116
<b>С.А. Бедин, В.В. Овчинников, Н.В. Гущина, Г.Е. Ремнев, С.К. Павлов, Н.Н. Герасименко, Д.Л. Загорский</b> Стабильность металлических нанопроволок под воздействием ионных пучков.....	119
<b>И.А. Большакова, М.В. Булавин, А.В. Васильев, И.С. Васильевский, А. Quercia, Н.И. Каргин, V. Coccolese, Я.Я. Кость, Т. Kuech, С.А. Куликов, М.И. Радишевский, М.Н. Стриханов, Ф.М. Шурыгин</b> Радиационно-физические процессы в полупроводниковых гетероструктурах при облучении реакторными нейтронами.....	122
<b>О.М. Бородавченко, А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, М.В. Якушев, М.А. Сулимов</b> Радиационные дефекты в тонких пленках твердых растворов Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , облученных ионами водорода.....	125
<b>Н.А. Воронова, А.И. Купчишин, М.Н. Ниязов</b> Исследование влияния напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию пленочных полимерных материалов.....	128
<b>Г.П. Гайдар, А.П. Долголенко</b> Уровни обобщенных конфигураций дивакансий в кремнии.....	131
<b>Г.А. Гусаков, Л.П. Рогинец</b> Закономерности формирования и термическая стабильность радиационных дефектов в монокристаллах синтетического алмаза.....	134
<b>А.П. Долголенко</b> Перестройка дивакансии V <sub>2</sub> (-/0) под влиянием ультразвука.....	137
<b>И.Г. Дьячкова, Е.Г. Новоселова, И.С. Смирнов, И.С. Монахов</b> Влияние механических напряжений на дефектообразование в кремнии при облучении протонами.....	140
<b>К.Ш. Жумадилов, А.Л. Козловский, М.В. Здоровец</b> Направленная модификация наноструктурных материалов путем ионизирующего излучения.....	142
<b>С.Б. Кислицин, О.П. Максимкин, А.С. Диков, М.С. Мережко, О.В. Рофман, Л.Г. Турубарова, Н.С. Сильнягина</b> Влияние низкодозного нейтронного облучения на структуру и физико-механические свойства литой стали CF8.....	143
<b>В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Т.Н. Черноок</b> Поверхностное разрушение алюминиевого сплава при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности.....	146
<b>А.Л. Козловский</b> Влияние ионизирующего излучения на структурные свойства нанотрубок.....	148
<b>Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум</b> Формирование гексагональной фазы кремния при ионном облучении.....	150
<b>Д.С. Королев, Е.В. Окулич, Р.А. Шуйский, В.И. Окулич, А.И. Белов, И.Н. Антонов, В.К. Васильев, О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов</b> Влияние ионно-лучевой обработки на параметры электроформовки и резистивного переключения мемристивных наноструктур.....	152
<b>Я.Я. Кость, И.А. Большакова, I. Duran, А.В. Васильев, L. Viererbl, Р.Ф. Коноплева, М.И. Радишевский, В.А. Чеканов, Ф.М. Шурыгин</b> Радиационная модификация полупроводниковых соединений III-V для повышения стабильности параметров сенсоров магнитного поля.....	154

<b>А.И. Купчишин</b> Каскадно-вероятностный метод и его применение к задачам генерации дефектов в материалах, облученных электронами.....	156
<b>А.И. Купчишин, А.А. Купчишин, Т.А. Шмыгалева</b> Моделирование на ЭВМ распределений по глубине вакансионных нанокластеров в конструкционных материалах, облученных ионами.....	159
<b>В.В. Лукьяница</b> Особенности накопления дефектов в ядерно-легированном кремнии при изменении интенсивности облучения.....	162
<b>С.В. Лунев, А.И. Зимич, Н.В. Хвыщун, В.Т. Маслюк, И.Г. Мегела</b> Определение параметров отжига радиационных дефектов в монокристаллах n-Ge, облученных быстрыми электронами.....	164
<b>И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин, В.П. Маркевич</b> Особенности отжига E-центров (комплексов вакансия-фосфор) в облученных кристаллах кремния с различным примесно-дефектным составом.....	166
<b>С.А. Мискевич, В.Н. Ювченко, А.Ф. Комаров, Г.М. Заяц, В.А. Божаткин</b> Моделирование влияния проникающих излучений на биполярные и МДП-транзисторы.....	169
<b>Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, С.В. Шпаковский, Н.С. Кирилкин, М.К. Кирикович, А. Wiesk</b> Электрическая емкость структур Al/SiO <sub>2</sub> /n-Si, облученных ионами ксенона с энергиями 166 МэВ.....	172
<b>Д.А. Сатпаев, С.Б. Кислицин</b> Воздействие облучения низкоэнергетическими альфа-частицами на структуру поверхности нержавеющей стали 12X18H10T, высоконикелевого сплава 03X20H45M4БЧ, чистых металлов Mo и W.....	175
<b>Д.А. Сафонов, А.С. Яшин, Н.В. Волков, Б.А. Калинин</b> Влияние энергии ионов и дозы облучения на эффективность легирования атомами пленок Al, Ti, Fe, Mo подложки методом ионного перемешивания.....	178
<b>Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец</b> Влияние дефектов микроструктуры на механические свойства и накопление водорода в стали SS316.....	181
<b>В.В. Углов, Н.Т. Квасов, И.В. Сафронов, Н.Д. Комаров</b> Физико-механические свойства наноструктурированных материалов и их радиационная стойкость.....	184
<b>А.Р. Челядинский, В.Б. Оджаяев</b> Моделирование диффузии имплантированного бора в кремнии.....	187

### **Секция 3**

#### **Модификация свойств материалов**

<b>L.O. Revutska, O.P. Paiuk, A.V. Stronski, A.Yo. Gudymenko, M.V. Vuichyk, Ts.A. Kryskov, P.F. Oleksenko, E. Lahderanta</b> Properties of As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> chalcogenide glasses modified by manganese.....	190
<b>Petro P. Trokhimchuck</b> Some problems of modelling the radiation stability of magnetic sensors.....	193
<b>Х.Д.А. Абдулхади, Х.А.Э. Айад, Т.А. Пулко, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков</b> Модифицирование иглопробивного полотна для создания пожаробезопасных экранов электромагнитного излучения.....	196
<b>А.А.А. Ахмед, Я.Т.А. Аль-Адеми, О.В. Бойправ, Л.М. Лыньков, Е.А.А. Аль-Машатт</b> Модификация хлопкополиэфирной ткани с наноструктурированным ферромагнитным микропроводом.....	198
<b>Л.В. Баран</b> Модификация структурно-фазового состояния и механических свойств пленок Ti-C <sub>60</sub> -Ti, имплантированных ионами бора.....	200

<b>Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, И.А. Файзрахманов, В.А. Шустов, Г.Д. Ивлев</b>	
Структура и фотопроводимость сильно легированных слоев Ge:Sb, сформированных на подложках Si и Ge ионным распылением и импульсными обработками.....	202
<b>И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, Г.К. Хачатрян</b>	
Модификация структурно-химических и технологических свойств алмазов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов.....	205
<b>О.А. Буреев, М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов, Е.А. Лигачева, А.Е. Лигачев, Г.В. Потемкин, Э. Имаметдинов, В.Ю. Степаненко, Е.Н. Кабачков</b>	
Изменение топографии поверхности и структуры приповерхностного слоя пиро- и терморасширенного графитов после их обработки атмосферной, азотной и аргоновой плазмой на воздухе.....	208
<b>И.А. Бушкевич, В.Г. Шепелевич</b>	
Элементный и фазовый состав быстрозатвердевшего сплава 1421 системы Al-Li-Mg с добавками Sc и Zr.....	211
<b>О.А. Быценко, В.А. Шулов, А.Г. Пайкин, А.Н. Громов, А.Д. Теряев, В.А. Панов</b>	
Основные аспекты технологического процесса электронно-лучевого ремонта и восстановления эксплуатационных свойств рабочих лопаток ГТД.....	214
<b>В.Н. Василец, Ю.М. Шульга, С.А. Баскаков, Г.Н. Савенков</b>	
Фотолиз пленок оксида графена монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением.....	217
<b>Л.А. Власукова, Ф.Ф. Комаров, И.Н. Пархоменко, О.В. Мильчанин, Е. Wendler, А.В. Мудрый, В. Д. Живулько</b>	
Свечение ионно-имплантированного кремния в ИК-диапазоне: люминесценция от дислокаций и нанокристаллов $A^3V^5$ .....	219
<b>Г.П. Гайдар</b>	
Тензосопротивление трансмутационно легированных кристаллов кремния.....	222
<b>В.И. Головчук, А.И. Гумаров, Ю.А. Бумай, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, А.А. Харченко, Р.И. Хайбуллин</b>	
Модификация оптических свойств оксида цинка имплантацией ионов кобальта.....	225
<b>В.И. Головчук, А.А. Харченко, М.Г. Лукашевич, С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич</b>	
Силикатное стекло, имплантированное ионами меди.....	228
<b>А.И. Гумаров, В.Ф. Валеев, В.И. Головчук, Н.М. Лядов, М.Г. Лукашевич, В.И. Нуждин, Л.Р. Тагиров, И.А. Файзрахманов, Р.И. Хайбуллин</b>	
К вопросу о природе ферромагнетизма в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта.....	231
<b>Доросинец В.А.</b>	
Электрофизические свойства тонких пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , облученных ионами марганца.....	234
<b>М.В. Жидков, М.Ю. Газизова, А.Е. Лигачев, Г.В. Потемкин</b>	
Структура и коррозионные свойства приповерхностных слоев стали 12X18H10T после облучения мощным импульсным ионным пучком.....	236
<b>А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Ж.М. Молдабеков, К. Фермахан</b>	
Структура нержавеющей стали после воздействия импульсных плазменных потоков.....	239
<b>М.М. Мырзабекова, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов, М.Т. Габдуллин</b>	
Восстановление оксида графена в результате электронного облучения.....	241
<b>Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев, Е.И. Гацкевич, И.А. Файзрахманов</b>	
Импульсная лазерная обработка и лазерно-индуцированная проводимость тонкопленочного германия.....	244
<b>А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.К. Павлов, Г.Е. Ремнев</b>	
Влияние ионного облучения на свойства пиролитического нитрида бора.....	247
<b>О.В. Крысина, В.В. Денисов, Е.В. Островерхов, О.С. Толкачев</b>	
Азотирование поверхности технически чистого алюминия в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом.....	250

<b>В.К. Ксеневиц, Н.И. Горбачук, Д.В. Адамчук, А. Więsk</b> Электропроводность на переменном токе пленок диоксида олова, модифицированных вакуумным отжигом.....	253
<b>Т.А. Кузнецова, Т.И. Зубарь, В.А. Лапицкая, С.А. Чижик, В.И. Шиманский, Н.Т. Квасов</b> Механические свойства покрытий AlSiN после термического отжига в вакууме.....	256
<b>А.Е. Лигачев, М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов, Г.В. Потемкин, С.С. Манохин, Г.Е. Ремнев</b> Исследование структуры кратера, образовавшегося на поверхности стали после воздействия потока ускоренных ионов.....	258
<b>В.В. Могильный, Е.В. Манкевич, А.И. Станкевич</b> Модификация волноводных свойств полимерного ЖК слоя при УФ облучении.....	261
<b>И.Д. Парфимович, М.В. Гринченко, Р. Zukowski, О.В. Мильчанин, К. Czarnaka, А.Г. Ткачев, Т.П. Дьячкова, Н.Р. Меметов</b> Формирование эффективно поглощающего СВЧ излучение материала на основе полимерной матрицы с добавлением углеродных нанотрубок.....	263
<b>И.Н. Пархоменко, И.А. Романов, Ф.В. Потемкин, Д.В. Шулейко, Ф.В. Кашаев, Т. Koltunowicz</b> Влияние термического и лазерного отжига на люминесценцию тонких пленок нитрида кремния с избытком кремния.....	266
<b>Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, Ю.Ф. Иванов</b> Сравнительный анализ структуры и свойств сплава ВТ6, полученного традиционными методами и послойным селективным спеканием порошка.....	269
<b>В.А. Пилипенко, В.А. Солодуха, В.А. Горушко, В.А. Филипеня</b> Стабилизация параметров границы раздела Si-SiO <sub>2</sub> с помощью быстрой термической обработки.....	271
<b>В.П. Полтавцева, А.С. Ларионов, Д.А. Сатпаев</b> Особенности влияния флюенса облучения ионами <sup>84</sup> Kr <sup>15+</sup> на структуру и свойства сплава Ni-Ti с эффектом памяти формы.....	274
<b>В.И. Попечиц</b> Влияние кислотных добавок на спектральные и цветоконтрастные характеристики визуализаторов ионизирующих излучений на основе растворов красителей.....	277
<b>В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс</b> Ионно-лучевое формирование активной поверхности электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления метанола и этанола.....	279
<b>А.И. Потекаев, В.М. Савостиков, А.Н. Табаченко, А.Ю. Шубин</b> Модификация свойств поверхности металлов и сплавов с применением комбинированного ионно-плазменного оборудования и многокомпонентных СВС-катодов..	282
<b>Т.А. Пулко, А.М. Мохамед, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков</b> Композиционные углеродосодержащие экраны электромагнитного излучения.....	285
<b>М.С. Смирнов, А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица</b> Оптические свойства нанокристаллов ZnxCd <sub>1-x</sub> S/TGA, легированных Eu <sup>3+</sup> .....	287
<b>Ю.П. Снитовский, Л.П. Ходарина</b> Особенности структуры переходного слоя системы Mo/Si, облученной ионами фосфора...	289
<b>В.М. Станкевич, Ю.М. Плескачевский, В.И. Жукалов</b> Воздействие γ-излучения на структуру и свойства поверхностных слоев полиэтилена.....	292
<b>П.А. Форш, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров</b> Влияние фемтосекундного лазерного облучения на структуру и свойства аморфного гидрогенизированного кремния.....	295
<b>В.А. Шулов, А.Д. Теряев, Д.А. Теряев, Г.Г. Ширваньянц</b> Влияние комплексного облучения сильноточными импульсными электронными пучками и упрочнения поверхностным пластическим деформированием на усталостную прочность мишеней из титанового сплава ВТ18У.....	297
<b>В.А. Шулов, А.Д. Теряев, Д.А. Теряев, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенко</b> Формирование остаточных напряжений в поверхностных слоях мишеней из титановых сплавов при их облучении сильноточными импульсными электронными пучками.....	299

**Секция 4****Пучковые методы формирования наноматериалов и наноструктур**

<b>Florian A. Ceynowa, Manohar Chirumamilla and Vladimir N. Popok</b> Polymer composite films with size-selected metal nanoparticles fabricated by cluster beam technique.....	301
<b>В.В. Базаров, В.И. Нуждин, В.В. Валеев, А.Л. Степанов</b> Наблюдение методом спектральной эллипсометрии аморфного кремния, облученного низкими дозами ионов серебра.....	304
<b>Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, Г.Д. Ивлев, А.Л. Степанов</b> Создание методами ионной имплантации и импульсного лазерного отжига композитных слоев Si и GeSi с наночастицами Ag.....	306
<b>Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев, С.А. Бедин, Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко</b> Магнитно-силовая микроскопия в исследовании металлических нанопроволок, полученных репликацией пор в трековой полимерной матрице.....	309
<b>А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров</b> Магнетронно-лазерное осаждение наночастиц титана и серебра в пленочной матрице оксида титана.....	312
<b>В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий</b> Влияние параметров высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.....	314
<b>В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Е.П. Микитчук</b> Лазерноиндуцированное формирование ГКР-активных наночастиц серебра на стеклянной подложке.....	317
<b>Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, В.В. Артемов, С.А. Бедин, М.А. Чуев, А.А. Ломов, И.М. Долуденко</b> Структура и магнитные свойства железо-содержащих нанопроволок, синтезированных в порах трековых мембран.....	320
<b>Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова, О.В. Иванова, А.А. Клопотов</b> Формирование нанокристаллической структуры в поверхностном слое стали, облученной интенсивным импульсным электронным пучком.....	323
<b>Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, А.А. Клопотов, Н.Н. Морозова, В.Е. Громов</b> Модификация интенсивным импульсным электронным пучком поверхности силумина, подвергнутого электровзрывному легированию.....	326
<b>И.М. Климович, В.А. Зайков, И.А. Романов, Ю.Н. Осин, А.М. Рогов, А.Л. Степанов</b> Формирование оптически-прозрачных кремниевых покрытий методом магнетронного распыления.....	329
<b>И.М. Климович, В.А. Зайков, Ф.Ф. Комаров, Д.В. Жигулин, Н.Р. Гусейнов</b> Влияние соотношения Al/Ti на структуру и оптические свойства покрытий Ti-Al-C-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления.....	331
<b>А.С. Коломийцев, С.А. Лисицын, О.А. Агеев</b> Формирование зондов для атомно-силовой микроскопии методом локального ионно-стимулированного осаждения.....	333
<b>С.Г. Купцов, Ф.Г. Нешов, А.Ф. Кокорин, Р.С. Магомедова, И.С. Бахтеев, Е.А. Никопенко</b> Способы получения графена.....	335
<b>А.Я. Лейви, А.П. Яловец</b> Взаимодействие концентрированных потоков энергии с веществом. Численный эксперимент.....	337
<b>С.Д. Лещик, П.И. Шупан, М.Ю. Серенко</b> Формирование наноструктур при взаимодействии лазерного излучения с титановой мишенью в режиме наносекундных импульсов.....	340
<b>В.М. Лисицын, Ж.Т. Карипбаев, Д. Мусахано, Л.А. Лисицына, А.К. Даулетбекова, А.Т. Акилбеков, М.Г. Голковский, А.А. Мархабаева</b> Синтез электронными пучковыми технологиями керамик MgF <sub>2</sub> И MgF <sub>2</sub> (W).....	343

<b>М.А. Моховиков, Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, И.Н. Пархоменко, Л.А. Власукова, Е. Wendler</b>	
Влияние «горячих» условий имплантации и высокотемпературного отжига на процессы формирования нанокластеров ZnSe в слоях SiO <sub>2</sub> .....	345
<b>В.В. Тульев</b>	
Ионно-ассистированное осаждение хромсодержащих покрытий на алюминий.....	348
<b>В.В. Чирков, Г.Г. Гумаров, В.Ю. Петухов, М.М. Бакиров, В.Ф. Валеев</b>	
Исследование магнитной анизотропии пленок, полученных при имплантации ионов Co <sup>+</sup> в Si в магнитном поле.....	351
<b>Е.В. Яковлев, А.Б. Марков</b>	
Формирование поверхностного сплава нержавеющей сталь-медь с помощью низкоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка.....	353

## **Секция 5**

### **Влияние излучений на структуру и свойства покрытий**

<b>V.V. Uglov, I.A. Saladukhin, G. Abadias, A.Yu. Daniliuk, S.V. Zlotski, S.N. Dub</b>	
Structure, phase composition and hardness of TiZrAlN films with different Al content.....	355
<b>М.В. Асташинская, А.Т. Волочко, Г.В. Марков, С.В. Гусаров</b>	
Структурно-фазовое состояние и трибологические свойства модифицированных слоев силуминов заэвтектического состава.....	358
<b>М.М. Барковская, В.В. Ходасевич</b>	
Термическая стабильность вакуумно-плазменных покрытий на основе системы Ti-Cr-N, осажденных на подслое никеля.....	361
<b>В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломино</b>	
Влияние параметров вакуумно-дугового осаждения на наноструктурные характеристики покрытий системы Ti-N с легирующими добавками Si и Y.....	364
<b>В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, М.Г. Ищенко, Н.С. Ломино, Г.И. Ищенко</b>	
Использование комплексной ионно-плазменной обработки рабочих поверхностей шарнирных соединений для повышения их эксплуатационного ресурса.....	367
<b>Д.В. Шестовский</b>	
Структурные и оптические свойства пленок фоторезиста ФП9120, имплантированных ионами P <sup>+</sup> и V <sup>+</sup> .....	370
<b>О.А. Быценко, В.А. Панов, Е.В. Филонова, А.Б. Марков, А.Н. Раевских</b>	
Влияние облучения сильнофокусированными электронными пучками на эксплуатационные характеристики ионно-плазменных покрытий Ni-Cr-Al-Y.....	373
<b>Н.Г. Валько, В.В. Война, Д.А. Парафинюк, Д.В. Лавыш</b>	
Влияния рентгеновского излучения на физические свойства электролитов для осаждения композиционных покрытий ZnNi/SiO <sub>2</sub> .....	376
<b>В.А. Губанов, В.А. Лиопо, Е.В. Овчинников</b>	
Влияние излучений на структуру и морфологию тонкопленочных фторсодержащих покрытий.....	378
<b>А.К. Кулешов, В.В. Углов, В.М. Анищик, Д.П. Русальский</b>	
Синтез высокотвердых покрытий из наноразмерных карбидов ниобия, меди на твердосплавном дереворежущем инструменте.....	380
<b>О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич, С.В. Гусакова, А.Л. Козловский</b>	
Влияние высокоэнергетической имплантации Хе на микроструктуру и микротвердость быстрозатвердевших сплавов Sn-Zn и Sn-Zn-Bi.....	383
<b>Д.Ю. Довгань, М.А. Мишнев</b>	
Исследование возможности создания широкоплоского отражающего покрытия на металлической основе.....	386
<b>С.В. Злоцкий, Г. Абади, И.А. Солодухин</b>	
Образование блистеров в многослойных покрытиях ZrN/SiN <sub>x</sub> , облученных ионами He.....	388
<b>О.Е. Кайполдаев, Р.Р. Немкаева, Г.А. Байгаринова, А.Д. Мурадов, Н.Р. Гусейнов</b>	
Изучение изменения структуры пленки карбида титана, полученного сораспылением графита и титана, под действием лазерного излучения.....	390

<b>А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий</b> Внутренние напряжения в $\text{CrAlN}$ и $\text{TiAlN}$ покрытиях, осаждаемых при плазменно-иммерсионной имплантации ионов.....	392
<b>С.В. Константинов, М. Опеляк, А.Д. Погребняк</b> Эффекты наноструктурирования и флекинга покрытий $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ при облучении ионами гелия.....	395
<b>А.К. Кулешов, Д.П. Русальский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий</b> Структура и свойства поверхностного слоя твердого сплава T15K6 с покрытием ниобия, обработанного компрессионными плазменными потоками.....	398
<b>В.В. Чаевский, В.В. Жилинский</b> Влияние вакуумно-дугового осаждения карбида циркония $\text{ZrC}$ на элементный состав и структуру $\text{Ni-УДА}$ слоя на $\text{WC-Co}$ твердом сплаве.....	400
<b>В.В. Пилько, А.Д. Погребняк, М. Опеляк</b> Состав структура и трибомеханические свойства покрытий $\text{TaV}_2$ .....	403
<b>А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, О.В. Бондар, О.В. Соболев, М.А. Лисовенко</b> Влияние параметров осаждения на структуру и физико-механические свойства многослойных наноструктурных покрытий $\text{MoN/CrN}$ .....	406
<b>В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский, С.А. Вабищевич, А.К. Степнов, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич</b> Влияние ионной имплантации на адгезию пленок позитивного диазохинонноволачного фоторезиста к монокристаллическому кремнию.....	409
<b>И.И. Ташлыкова - Бушкевич, Ю.С. Яковенко, И.А. Бушкевич, О.Г. Бобрович</b> Синтез пленок системы $\text{Al} - \text{Cr}$ /стекло методом ионно-ассистированного осаждения в условиях самооблучения и исследование их свойств.....	412
<b>М.В. Чепак-Гизбрехт</b> Влияние электронно-лучевой обработки на процессы в диффузионной зоне в материале с покрытием.....	415
<b>А.Н. Чумаков, А.В. Гулай, А.А. Шевченко, Л.В. Баран, А.Г. Кароза, В.В. Малютинина-Бронская, В.А. Гулай, Н.А. Босак</b> Оптические и электрофизические свойства тонких пленок $\text{ZnO}$ с легирующими добавками $\text{ErF}_3$ .....	417
<b>В.И. Шиманский, Н.Т. Квасов, Т.А. Кузнецова, Н.А. Кананович</b> Структура и трибологические свойства покрытий $\text{AlSiN}$ после термического отжига на воздухе.....	420

## **Секция 6**

### **Современное оборудование и технологии**

<b>О. М. Yefanov</b> Modern X-ray sources: from basics to data analysis.....	423
<b>Е.Е. Ашкинази, П.А. Цыганков, В.С. Седов, Д.В. Виноградов, М.В. Козлова, А.Ф. Попович, В.А. Дравин, В.Г. Ральченко</b> Осаждение в СВЧ-плазме микро- и нанокристаллических алмазных покрытий на резцах из твердого сплава.....	425
<b>А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, Р.В. Конакова, В.П. Кладько, О.И. Любченко, А.В. Саченко, Н.В. Сафрюк, В.В. Шинкаренко, В.А. Солодуха, В.А. Пилипенко, А.А. Ходин, П.Н. Романец, Я.Я. Кудрик</b> Особенности возникновения структурных дефектов в сильнолегированном $\text{Si}$ при диффузии фосфора.....	428
<b>А.В. Бузмаков, В.Е. Асадчиков, Д.А. Золотов, Б.С. Роцин, Ю.М. Дымшиц, В.А. Шишков, М.В. Чукалина, А.С. Ингачева, Д.Е. Ичалова, М. Caselle, S. Chilingaryan, M. Balzer</b> Новый автоматизированный лабораторный рентгеновский микротомограф.....	431
<b>А.А. Бузун, А.П. Бык, П.В. Бычков, В.К. Гончаров, И.И. Кравцевич, А.Е. Сиколенко, С.В. Косьяненко</b> Новые возможности цифровой регистрации рентгеновского излучения.....	433

<b>А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова</b> Акустическое устройство нерезонансного типа для возбуждения акустических колебаний на частотах 500-1200 МГц.....	435
<b>Н.П. Вилья, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, С.Н. Мельников, Д.Э. Окоджи</b> Формирование пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления.....	438
<b>М.С. Воробьев, В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин</b> Источник электронов с сетчатым плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления.....	441
<b>В.К. Гончаров, М.В. Пузырев, В.Ю. Ступакевич</b> Режимы формирования потоков ионов из лазерно-плазменного источника для осаждения нанопленок алюминия.....	444
<b>В.В. Грибко, В.Н. Трушин, А.С. Маркелов</b> Некоторые возможности формирования профиля поверхности рентгенооптических элементов.....	447
<b>А.С. Жигалин, А.Г. Русских, А.П. Артемов, А.В. Федюнин, В.И. Орешкин</b> Пространственные и временные характеристики излучения компактного рентгеновского радиографа на основе вакуумного дугового разряда.....	449
<b>Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, Д.А. Елфимов, Ф.Н. Чуховский</b> Исследования пространственного расположения одиночных дислокаций в кристаллах кремния по данным рентгеновской топо-томографии.....	452
<b>Т.В. Коваль, А.И. Рябчиков, А.И. Иванова, Д.О. Сивин, А.Э. Шевелев, С.М. Кулигин</b> Высокоинтенсивные пучки ионов металлов и газов низкой энергии для ионно – лучевой модификации материалов.....	455
<b>Т.В. Коваль, А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Чан Ми Ким Ан, Н.Н. Коваль</b> Экспериментальное и численное исследование температуры поверхности титана при импульсном электронно-пучковом воздействии.....	458
<b>В.В. Левенец, А.Ю. Лонин, А.П. Омельник, И.В. Шевченко, А.А. Щур</b> Определение HF в сплаве Zr1%Nb с использованием фильтра рентгеновского излучения с волновой дисперсией.....	461
<b>М.И. Маркевич, А.М. Чапанов, П.П. Першукевич, А.Г. Короза, А.Н. Петлицкий, Д.В. Жигулин, С.Б. Куцев, Д.В. Сериков</b> Роль нитрида титана в технологии формирования силицидов титана.....	464
<b>А.М. Назаров, С.В. Ковешников, Ш.З. Курбанбаев, А.Б. Жабборов, Б.Х. Очиллов</b> Тонкие просветляющие покрытия для солнечных элементов.....	466
<b>А.Н. Севрюкова, В.И. Рубаха, А.П. Прохоров</b> Исследования морфологии роста водорастворимых кристаллов $\alpha$ -LiJОз. Влияние примесей на рост кристаллов $\alpha$ -LiJОз.....	468
<b>А.П. Прохоров, А.Н. Севрюкова, В.В. Грибко, М.А. Новиков</b> Рост и свойства широкоапертурных оптических элементов для мощных лазерных систем..	471
<b>А.Г. Русских, А.С. Жигалин, А.П. Артемов, А.В. Федюнин, В.И. Орешкин, С.А. Чайковский</b> Рентгеновская импульсная радиография на основе использования X- и PZ-пинчей.....	473
<b>Ю.П. Снитовский</b> Ионная имплантация через слой SiO <sub>2</sub> и возможность ее применения при изготовлении полупроводниковых приборов.....	476
<b>Авторский указатель.....</b>	479

## EFFECT OF IRRADIATION IN THE PLASMA FOCUS DEVICE ON THE STRUCTURE OF THE VANADIUM SURFACE

G.G. Bondarenko<sup>1)</sup>, I.V. Borovitskaya<sup>2)</sup>, V.N. Pimenov<sup>2)</sup>, V.A. Gribkov<sup>2, 3)</sup>,  
M. Paduch<sup>3)</sup>, A.I. Gaidar<sup>4)</sup>, V.V. Paramonova<sup>2)</sup>, E.V. Morozov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>National Research University Higher School of Economics,

20 Myasnitskaya str., 101000 Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

<sup>2)</sup>The A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS,

49 Leninskii ave., 11999 Moscow, Russia, symp@imet.ac.ru, pimval@mail.ru, gribkovv@rambler.ru

<sup>3)</sup>Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion,

23 Hery str., 01-497 Warsaw, Poland, marian.paduch@ifilm.pl

<sup>4)</sup>Research Institute of Advanced Materials and Technologies,

12 Malaya Pionerskaya str., 115054 Moscow, Russia, a\_i\_g@bk.ru

The effect of various regimes of plasma irradiation in the "Plasma focus" device on the surface structure of vanadium has been studied. It is established that at the plasma power density values of  $10^8$ - $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> there are pores, microcracks and gas bubbles in the structure of material. In addition, as a result of the plasma action, the ejection of individual pieces of material from the irradiated vanadium surface was observed

### Introduction

Vanadium and its alloys have a high decay rate in the induced radioactivity after neutron irradiation. Therefore, these low-activated materials are of interest for their possible use as structural materials of the first wall of a thermonuclear reactor (TNR). However, before their application in TNR it is necessary to thoroughly investigate their behavior under conditions close to the operating conditions of TNR. The irradiation parameters in the "Plasma focus" device are close to the parameters of irradiation for material at the first wall of TNR [1]. In this connection, in this study, we investigated the structural damage of vanadium when it was irradiated by powerful streams of high-temperature plasma in the "Plasma focus" device.

### Main part

Irradiation of samples was carried out in the PF-6 Plasma focus device (Poland). The energy resource of the installation was 2 kJ, working gas was deuterium. Density of particles in the plasma flow was  $\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. The power density of the deuterium plasma flow was equal  $\sim 10^7$ - $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>, and the flow of the deuterium ions was in the range  $10^8$  –  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. The duration of the plasma pulse was 50 ns. The device had a copper anode with insert of rhenium.

Figure 1 shows a REM photograph of the microstructure of the vanadium surface after irradiation by two plasma pulses at a distance of 3.5 cm from the anode. It can be seen that a wave-like relief is formed on the irradiated surface of the sample. Waves are fixed due to superfast crystallization of the melt. They are usually associated with surface capillary waves.

Moreover, on the tops of many waves, the metal crystallizes as if in a spiral (Fig. 2). The formation of such structure is probably due to two reasons. Perhaps their formation occurs in a liquid state, when at the tops of the waves the metal is twisted in the form of a spiral. Further, with the ultrafast crystallization, these configurations are fixed. Another possible process may be the crystallization

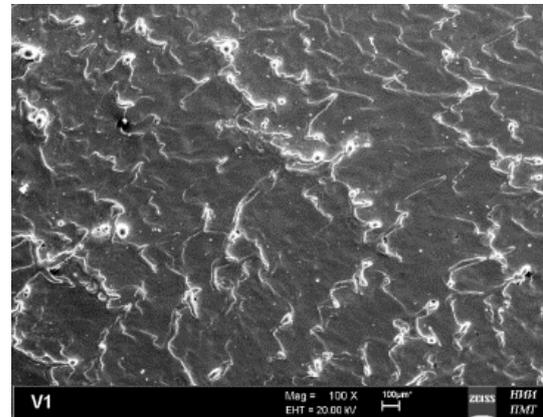


Fig. 1. Surface microstructure of vanadium irradiated by two pulses of a deuterium plasma at a distance of 3.5 cm from the anode

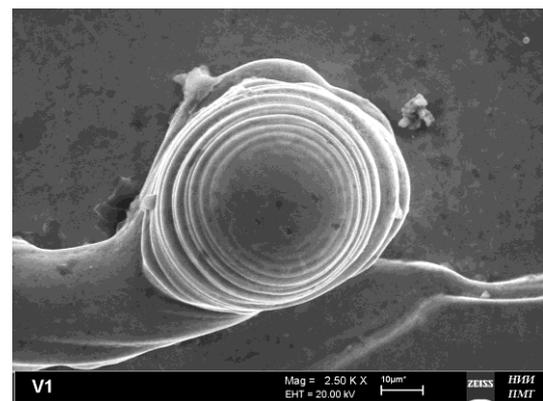


Fig. 2. Spiral structure formed on the tops of surface waves in irradiated vanadium

in the layered-spiral mechanism [2]. In this case, the process of growth goes on an already solidified surface having micro-roughness.

A characteristic feature of the damage of the vanadium surface during irradiation by a deuterium plasma is the appearance of gas-filled bubbles (blisters), Fig. 3. They appeared at all values of the

power flux density of plasma. In our case, the blisters appear under specific conditions created in the PF device, with a joint impact on a sample of ultrashort flows of deuterium ions and deuterium plasma in the conditions of occurrence of large temperature gradients and shock waves.

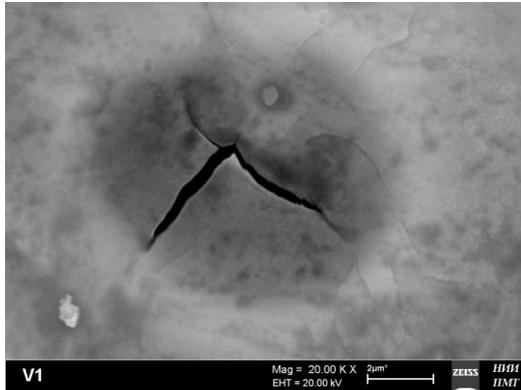


Fig. 3. Blisters on the irradiated vanadium surface

It is believed that the formation of gas-filled bubbles occurs in the process of boiling of the liquid phase due to evaporation into the micropores of gas-forming elements, such as implanted deuterium atoms, as well as impurities of carbon, oxygen and their compounds. Vanadium is a plastic enough material, so the domes of the blisters, in according with [3], are broken mainly in the central zone (Fig. 3). In brittle materials, the opening of blisters, as a rule, occurs on the periphery.

Typical damages in the samples of vanadium irradiated in the PF device are the microcracks (Fig. 4), related to thermomechanical processes occurring as a result of ion-plasma action.

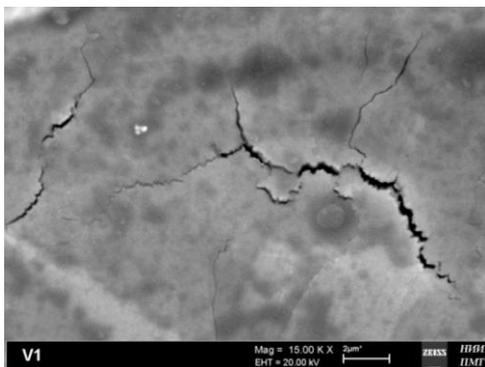


Fig. 4. Cracks on the irradiated vanadium surface

In addition, as a result of the plasma action, the ejection of individual pieces of material from the irradiated vanadium surface was observed. These pieces (chunks) had an arbitrary shape, their sizes were equal from 1 micrometer to several tens of micrometers (Fig. 5). The ejection of the pieces occurred, apparently, due to the output of the unloading wave formed in the bulk of the sample onto the irradiated surface. The nature of these injuries differed sharply from those caused by thermomechanical stresses. On these particles, traces of surface reflow were visible. It is also

possible to note the directed motion of the extracted particles (apparently in the direction of propagation of the unloading wave).



Fig. 5. The ejection of pieces (surface fragments) of an arbitrary shape in a sample irradiated with four pulses at  $q = 10^7 - 10^8 \text{ W/cm}^2$

The character of damage of vanadium surface was influenced by the distance between the irradiated sample and the anode of the PF device. With a significant removal of a sample from the anode (13-14 cm), a microstructure is formed in the form of blocks of regular rectangular shape. With a small number of pulses ( $N = 2-4$ ), blocks are formed only in some areas. At  $N = 12$ , the block structure is formed on the entire surface of the sample. Similar structural changes were observed on a single-crystal sapphire upon exposure to a sliding plasma beam [4]. The boundaries of the blocks are treated as thin cracks spreading over the surface, their formation is associated with the relaxation of internal stresses during fast cooling of a thin surface layer.

## Conclusion

The study of structural changes of the surface vanadium in dependence of irradiation regimes by pulsed streams of deuterium ions implanted and high-temperature deuterium plasma in the "Plasma focus" device has been done. It was found that at a power density of the plasma flow in the range of  $q = 10^8 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$ , and the ion flux in the range of  $q = 10^{10} - 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , there were the processes of partial evaporation, melting and crystallization of the surface layer of vanadium. In vanadium structure it has been observed a wave-like surface relief, the presence of pores, micro-cracks, as well as gas-filled gas bubbles (blisters) and traces of their destruction.

## References

1. Chernyshova M., Gribkov V.A., Kowalska-Strzeciwiłk E. et al. // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 113. P. 109-118.
2. Chernov A.A. // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1961. T. LXXIII. Vyp. 2. P. 277-331.
3. Bondarenko G.G. Radiatsionnaya fizika, struktura i prochnost' tverdykh tel. M.: Laboratoriya znaniy, 2016. 462 s.
4. Ivanov L.I., Borovitskaya I.V., Dedyurin A.I. et al. // Fizika i khimiya obrabotki materialov. 2008. № 1. P. 32-37.

## MILLISECOND LASER PROCESSING OF Cu-Zr-Ag-Al BULK METALLIC GLASS WITH SINGLE PULSES

V.A. Fedorov<sup>1)</sup>, A.A. Shlykova<sup>2)</sup>, M.F. Gasanov<sup>3)</sup>

<sup>1-3)</sup> Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin, 392000 Tambov, Russia,

<sup>1)</sup>feodorov@tsu.tmb.ru, <sup>2)</sup>alexandra.shlykova@list.ru, <sup>3)</sup>gasanovmf@yandex.ru

Influence of laser emission on a  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$  amorphous alloy was analyzed in the paper. A sample was exposed to single laser pulse impact of millisecond duration (3 ms) with 3 J energy. Subsequent research was performed with methods of autoelectronic emission scanning electronic microscopy and X-ray diffraction (XRD). In a COMSOL Multiphysics 5.2 package computer modeling of temperature fields generated by laser emission was performed. Crater topological singularities resulting from laser impact were explained in the paper. A specific role of atomic oxygen at nanocrystals forming was determined. Among other things it was demonstrated that manipulation with external factors such as presence of surface active agents (for example, oxygen) and cooling rate control can be used for production of amorphous composites with a preprogrammed structure.

### Introduction

Bulk metal glasses (BMG) is a relatively new class of materials produced with quenching from a liquid phase at sufficiently low cooling rates. Amorphous alloys have a variety of advantages due to ordered internal structure absence, such as high strength, plasticity, low elasticity modulus [1] and superior corrosive resistance [2]; owing to that BMG can be used as constructional materials [3] and materials for bioimplants production [4, 5]. However, their industrial application becomes complicated due to unpredictable amorphous structure properties change when affected by various processing factors that can lead to crystallization [6, 7], structure relaxation [8] and phases separation. Understanding these processes and reducing their subsequent negative effect when obtaining new class of materials is the goal of this paper.

The paper is dedicated to the research of structural condition in an infrared band ( $\lambda=1064$  nm) laser emission-affected area (i.e. a crater) of millisecond duration in a  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$  bulk glassy alloy.

### Experimental procedures

The used samples dimensions were  $6 \times 5 \times 3$  mm. Sample's surface was prepared as a metallographic specimen. The structure of the as-cast samples was examined by XRD and differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 20 K/min. For alloy irradiation solid-state laser single shots (Nd:YAG) were used with 1064 nm wavelength, 3 ms pulse length and 3 J maximal energy.

Micrographs of surface, elements distribution on the surface and sample's phases identification in laser emission-affected area were obtained using an autoelectronic emission scanning electronic ultrahigh resolution Zeiss Ultra plus microscope based on an Ultra 55 one.

Alloy surface X-ray diffraction patterns were obtained using a Rigaku UltimaIV X-ray powder diffractometer (CuK $\alpha$ , K $\beta$  filter – Ni). X-ray diffraction patterns in a laser emission-affected area were obtained with a Diffray 401 X-ray diffractometer.

Temperature fields distribution computer modeling was performed in the COMSOL Multiphysics 5.2 package. A heat conduction equation complemented with the equations

considering phase transition (a solid body-liquid) was used for modeling.

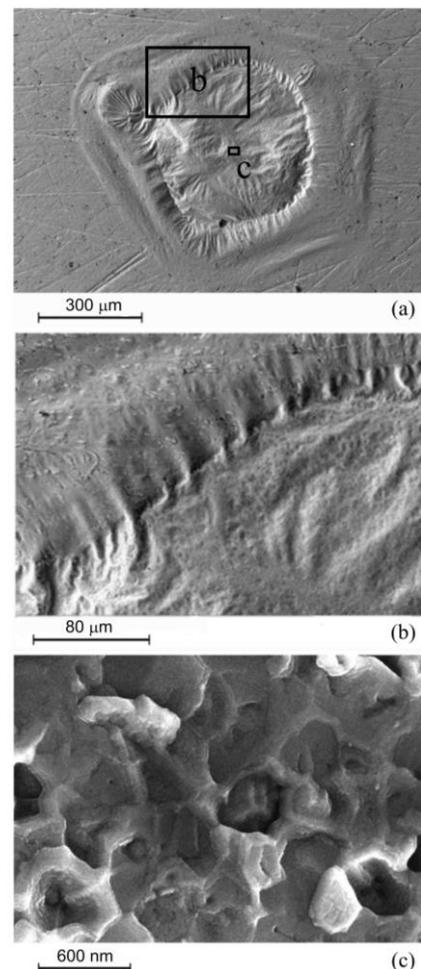


Fig. 1. A SEM micrograph of a sample surface in a laser emission-affected area of: (a) a crater, (b) a shear zone, (c) nanocrystals

The Bouguer-Lambert-Beer law was used for description of a heat source generated by laser heating. As a condition on sample's surface adiabatic boundary conditions were selected (i.e. thermal insulation); this is due to a short-time thermal effect

as compared with thermal diffusion duration and ratio of laser heating zone and sample dimensions.

## Results and Discussion

It was found that due to laser impact on a surface of the amorphous glass under testing a typical socket, i.e. crater is formed. According to qualitative observations of the SEM micrograph [see Fig. 1 (a)] it can be said that the volume of a new solidified melt is quite substantial. A crater surface can conventionally be divided into two areas. Zone I, in which melting occurred and Zone II, i.e. a shear zone [see Fig. 1 (b)].

Fusion zone geometrical dimensions make  $\approx 500 \mu\text{m}$  in diameter. Computer modeling provides good correlation with the experiment. Numerical evaluation also showed that the temperature in crater's center reached 2500 K and melted surface layer depth equals to  $h \approx 60 \mu\text{m}$ .

A thermal effect zone, that is, an area where temperature was in the range from glass-transition temperature to melting one made  $\approx 70 \mu\text{m}$ .

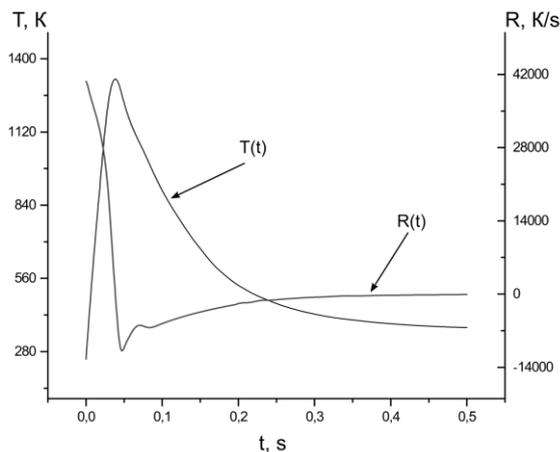


Fig. 2. Temperature in a point of a laser beam at a fusion zone edge ( $h = 60 \mu\text{m}$ ) from current time  $T(t)$ ; cooling rate  $R(t)$  at the same point

Nanocrystals formed [see Fig. 1 (c)] in an amorphous matrix were found in the first zone using scanning electronic microscopy and XRD. During the XRD, it was discovered that crystallites appeared to be crystal structures of the following composition:  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{AgCu}_4\text{Zr}$ .

Modeling showed that cooling rate on sample's surface reached  $\sim 10^4 \text{ K/sec}$  and drops to zero within a comparatively inconsiderable time range equal to 40 ms (see Fig. 2).

During the experiment at the observed cooling rate the growth rate is insufficient for crystals to fill crater's entire volume; and the resulting structure is a composite (an amorphous phase + nanocrystals).

Therefore, such high cooling rates should not result in crystallization and the melt after cooling should have an amorphous structure [9]. The reason for such behavior can be atomic oxygen absorbed from air due to oxidation reactions [10]. It is confirmed by crater surface elemental analysis data. Oxygen concentration in a surface layer along its radius to a fusion zone edge changes from 17 to 57

per cent (see Fig. 3). Among other things, modeling showed that dependence of crystallization rate along crater's radius fairly well correlates with oxygen distribution along the same line; that is, a slower crystallization front is able to absorb considerably more oxygen from air. It is also worth noting that difference in oxygen concentration does not essentially impact on crystallites size and form.

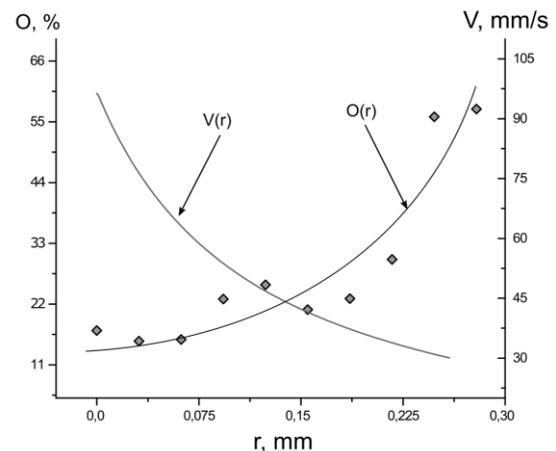


Fig. 3. Crystallization rate  $V(r)$  and oxygen concentration  $O(r)$  along crater radius

## Conclusion

In conclusion, as part of this project, the influence of laser impulse on the surface of  $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4/5}\text{Ag}_{1/5})_{46}\text{Al}_8$  was analyzed, computer modeling of laser heating processes was performed, and crater topology and changes due to laser impact were explained.

A specific role of atomic oxygen and melt zone cooling rate in nanocrystals formation was shown and the oxygen absorption from air, which leads to crystallization center formations, that solidify after this phase and form a composite structure were explained.

Finally, developing technologies aimed at regulation and control of sorption processes will allow for the possibility of engineering "preprogrammed" structures on the surface of BMG.

## References

1. Todd C.H., Christopher A.S., Michael L.F. // Acta Mater. 2016. V. 109. P. 375-393.
2. Guan B., Shi X., Dan Z., Xie G., Niinomi M., Qin F. // Intermetallics. 2016. № 72. P. 69-75.
3. Krusic J.J. // Adv. Eng. Mat. 2016. V. 18. P. 1308-1331.
4. Imai K. et al. // J. of Mater. Sci. and Chem. Eng. 2015. № 4. P. 46-51.
5. Meagher P., O'Cearbhaill E.D., James H.B., Browne D.J. // Adv. Mater. 2016. № 28. P. 5755-5762.
6. Wang H.S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. // Mater. Chem. and Phys. 2013. № 139. P. 215-219.
7. Lan S., Wei X., Zhou J., Lu Z., Wu X., Feyngenson M., Neufeld J., Wang X.L. // Appl Phys. Lett. 2014. № 105. P. 201906-201911.
8. Qiao J.C., Pelletier J.M. // J. of Mater. Sci. & Technol. 2014. V. 30. № 6. P. 523-545.
9. Zhang Q., Zhang W., Inoue A. // Mater. Trans. V. 48. № 3. P. 629-631.
10. Stecenko V. Yu. // Lit'o i metallurgiya. 2010. V. 3. № 56. P. 91-96 (In Russian).

## FLEXIBLE FILM WIDE RANGE ABSORBER BASED ON DIAMOND-GRAPHITE MIXTURE AND POLYETHYLENE

A.A. Ivanenko, I.A. Tambasov, A.A. Pshenichnaia, N.P. Shestakov  
*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch of RAS,  
 50 Akademgorodok, 660036 Krasnoyarsk, Russia,  
 iva.1966@list.ru, tambasov\_igor@mail.ru, an.pshenichnaya.88@gmail.com, nico@iph.krasn.ru*

In this work, we fabricated a flexible wide spectral range absorber using diamond-graphite mixture. Angular reflectivity, diffusional reflectivity and transmittance were investigated in the range 85-8000  $\text{cm}^{-1}$  (117-1.25  $\mu\text{m}$ ).

### Introduction

At the present time, the interactions of photon radiation with materials are actively studied [1-3]. This is due, on the one hand, to the fact that optical properties of materials are studied by using of photon radiation [4-8]. On the other hand, characteristics of photon radiation are determined using optical materials [9]. In many cases, photon radiation is used to determine reflectivity, transmittance and absorption of new materials. Wherein, reflectivity, transmittance and absorption of designed materials can be different for each wavelength range.

There are many optical high-quality materials, which are used in different applications. These materials can be optical filters, optical waveguides, mirrors, selective mirrors, photodetectors, transparent conductive electrodes, absorbers and so on. Among these materials, absorbers is unique material. This is because the high-quality absorbers have the smallest coefficient reflectivity and transmittance. Simultaneously, absorption is the largest. Ideally, a high-quality absorber should be black body where no light is transmitted or reflected. It should be noted that black body is a theoretical object that absorbs all photon radiation and is the most efficient thermal absorber and emitter [10]. In the real black body does not exist.

Since the black body efficiently converts light to heat, make the black body valuable for many applications. As an example, absorbers like black body are used in photo-thermo-electrical converters, solar energy collectors, infrared thermal detectors, emitter of radiation, narrow emitter of radiation and so on.

In this work, we fabricated a flexible wide spectral range absorber using diamond-graphite mixture. Angular reflectivity, diffusional reflectivity and transmittance were investigated in the range 85-8000  $\text{cm}^{-1}$  (117-1.25  $\mu\text{m}$ ).

### Experimental procedure

To produce flexible film absorber, fine diamond-graphite mixture and ultrahigh molecular polyethylene have been used. The diamond-graphite mixture was obtained by explosive synthesis. The ultrahigh molecular polyethylene was bought in Sigma-Aldrich. The diamond-graphite mixture was mixed with the ultrahigh molecular polyethylene in an agate mortar. Mass percentage for the diamond-graphite mixture and UMP was 25% and 75 %, respectively. At the manufacture of a film absorber, we tried to maximize the mass content of diamond-graphite mixture while maintaining flexible of the

prepared absorber. However, above 25% of content of diamond-graphite mixture, the prepared absorber was brittle and collapses. Thus, 25% of diamond-graphite mixture was optimal mass ratio.

To study optical properties of the obtained absorber film in middle and far infrared region, we have used Bruker Vertex 80 Fourier-spectrometer (Germany) equipped with a variable angle reflection accessory A513 and diffuse reflectance accessory EasiDiff of PIKE Technologies (USA). The Bruker optical microscope Hyperion 2000 was used to view the surface of the absorber film.

### Results and discussion

Fig. 1 shows a typical film absorber obtained from diamond-graphite mixture and polyethylene.



Fig. 1. A typical image of the film flexible absorber based on diamond-graphite mixture and polyethylene

To determine transmittance of the manufactured flexible film absorber, we have conducted measurement in range 85-8000  $\text{cm}^{-1}$  (117-1.25  $\mu\text{m}$ ). The transmittance was 0.091 and 0.0036 at wave number of 85 and 670  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. In the range 400 -8000  $\text{cm}^{-1}$ , the transmittance continues to decrease up to 6000  $\text{cm}^{-1}$ . However, beginning with 6000  $\text{cm}^{-1}$  the transmittance slightly increases. Generally, the transmittance of the flexible film absorber does not exceed 0.004 in this region.

We carried out measurements of diffuse reflectance in range 85-8000  $\text{cm}^{-1}$  (117-1.25  $\mu\text{m}$ ). The diffusion mode of measurement was needed to collect all reflected light. Reflectance of the thin absorber was near 0.11 at 85  $\text{cm}^{-1}$ . With an increase in the wave number up to 200  $\text{cm}^{-1}$ , the reflectance decreased. The reflectance was already 0.048 at

200  $\text{cm}^{-1}$ . However, with a further increase in the wave number, the reflectance was quasi-constant and did not exceed 0.06. The reflectance did not exceed 0.06 in range 400-8000  $\text{cm}^{-1}$ . To reduce the reflectance, we made an impression on the film absorber surface. The reflectance was significantly reduced due to the impression. Beginning with 146  $\text{cm}^{-1}$ , the reflectance does not exceed 0.02 up to 8000  $\text{cm}^{-1}$ .

To check whether all reflected light from the film absorber was recorded by diffuse mode, we carried out measurement of angular dependence of reflectance of the film absorber in range 85-670  $\text{cm}^{-1}$ . The main contribution to the reflectance is angles up to 20 degrees. Thus, the diffuse mode collected all the reflected light from the film absorber.

Using the measured transmittance and reflectance of the flexible film absorber in range 1000-8000  $\text{cm}^{-1}$ , we have obtained the dependence of absorption on the wave number as shown in Fig. 2.

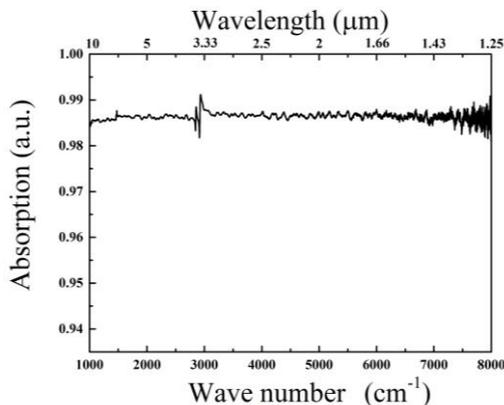


Fig. 2. The dependence of absorption of the flexible film absorber on the wave number in range 1000-8000  $\text{cm}^{-1}$

As can be seen from Fig. 2, the absorption practically does not change from the wave number in the range 1000-8000  $\text{cm}^{-1}$ . Absorption is at 98.5 %. Thus, we obtained a high-quality absorber.

## Conclusion

In conclusion, we fabricated a flexible wide spectral range absorber using diamond-graphite mixture. Angular reflectivity, diffusional reflectivity

and transmittance were investigated in the range 85–8000  $\text{cm}^{-1}$  (117 – 1.25  $\mu\text{m}$ ).

## Acknowledgements

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-32-00302 мол\_а), by the Council for Grants of the President of the Russian Federation (SP-317.2015.1), by Russian Foundation for Basic Research, Government of Krasnoyarsk Territory, Krasnoyarsk Region Science and Technology Support Fund to the research project No. 16-42-243059 р\_мол\_а and No. 16-48-242092 р\_офи\_м, and by the program of Foundation for Promotion of Small Enterprises in Science and Technology (No.6662ГУ2015) ("УМНИК" program).

We acknowledge the support of Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use SB of RAS for equipment and technique.

## References

1. Huber A.J., Keilmann F., Wittborn J., Aizpurua J. // Nano Letters. 2008. V. 8. № 11. P. 3766-3770.
2. Ferguson B., Zhang X.C. // Nature Materials. 2002. V. 1. № 1. P. 26-33.
3. Gunter G., Anappara A.A., Hees J., Sell A., Biasiol G., Sorba L., De Liberato S., Ciuti C., Tredicucci A., Leitenstorfer A., Huber R. // Nature. 2009. V. 458. № 7235. P. 178-181.
4. Tambasov I.A., Maygkov V.G., Tarasov A.S., Ivanenko A.A., Bykova L.E., Nemtsev I.V., Eremin E.V., Yozhikova E.V. // Semiconductor Science and Technology. 2014. V. 29. № 8. P.082001
5. Tambasov I. A., Myagkov V. G., Ivanenko A. A., Bykova L. E., Yozhikova E. V., Maksimov I. A., Ivanov V. V. // Semiconductors. 2014. V. 48. № 2. P. 207-211.
6. Tambasov I.A., Myagkov V.G., Ivanenko A.A., Nemtsev I.V., Bykova L.E., Bondarenko G.N., Mihlin J.L., Maksimov I.A., Ivanov V.V., Balashov S.V., Karpenko D.S. // Semiconductors. 2013. V. 47. № 4. P. 569-573.
7. Wiersma D.S. // Nature Physics. 2008. V. 4. № 5. P. 359-367.
8. Hu L., Chen G. // Nano Letters. 2007. V. 7. № 11. P. 3249-3252.
9. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. // Sensors. 2009. V. 9. № 5. P. 3491-3526.
10. Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M., Hata K. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2009. V. 106. № 15. P. 6044-6047.

## SOME NEUTRON INDUCED REACTION CROSS-SECTION CALCULATIONS ON $^{89}\text{Y}$

Abdullah Kaplan<sup>1)</sup>, Mert Şekerçi<sup>2)</sup>

<sup>1-2)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Isparta, Turkey, <sup>1)</sup>abdullahkaplan@sdu.edu.tr, <sup>2)</sup>mertsekerçi@sdu.edu.tr

With the increasing energy demand, the nuclear power plants, where the working principle depends on the fission principle, becomes more important on the solution of energy production. To be able to run these facilities in steady conditions, many control and operation principles needed to be followed and one of them is the moderation of neutrons. In this study, reaction cross-section calculations have been performed by using two most known and verified calculation programs, which are TALYS and EMPIRE, for some neutron induced reactions on  $^{89}\text{Y}$  and the obtained results have been compared with the exist experimental data obtained from EXFOR database. The selection of the material as  $^{89}\text{Y}$  was due to its possible usage of neutron moderator material at fission reactors.

### Introduction

Neutron moderation has a vital importance to keep the fission reaction continuous under a desired level and steady situation. The reason of this desire is originated from the usage of fission principle for energy production. Day by day evolving and improving modern human life requires an enormous amount of energy, in where this energy is wanted to be obtained as possible as cheap, permanent and in an efficient way. In addition to the conventional energy production methods, nuclear power plant's usage increased after their generation advancement and becoming more useful, harmless and common. Independently to the used type of the fission reactors in nuclear power plants; due to the nature of the neutrons, they needed to be slowed and lose some energy to obtain a self-organized, uninterrupted and efficient chain reaction. This energy loss of the neutrons is provided by the neutron moderators with a safe way. Due to this attribute of the neutron moderators, many studies have been done and still doing on material development procedures of them. There exist many known and widely used moderation materials for neutrons, like the very most known one which is water. Beside water and other known neutron moderators, Yttrium containing mixture materials have been proposed before for usage on neutron moderation. In 2003, Mueller and his friends mentioned about the possibility of the usage of Yttrium containing materials for this purpose [1]. In addition to this study, Massie and Dewan patented one of their study with the US patent number "2013/0083878 A1" in which they implanted the usage of Yttrium based  $\text{YH}_2$  and  $\text{YH}_3$  mixtures as neutron moderator materials [2]. In the light of the mentioned studies, in this work reaction cross-section calculations have been performed. The cross-section data of a nuclear reaction express the possibility of that reactions occurrence and it is crucial to avoid uncontrolled nuclear reactions and unexpected outcomes. Due to this, cross-section calculations for materials used in reactors have a critical importance [3]. Even with the improved technology, science and techniques, obtaining experimental results for some reactions may be so difficult, expensive or complicated. Also, for some situations and concerns like unexpected possible results, experimental difficulties, cost and time efficiency issues the importance of obtaining the theoretical reaction cross-section data has arisen.

There exist many theoretical models to calculate cross-section data of a reaction depending on its mechanisms and also expected process of the reaction. Due to the complication of the calculations, scientists developed computer based calculation programs to save time and also for more precise calculation results. With the effective and proven programs which answer the requirements for different reaction mechanisms and reaction types, it is possible to obtain acceptable nuclear reaction cross-section data usable in the cases of experimental data absence. With the blend of all mentioned above, in this work, reaction cross-section calculations have been done for  $^{89}\text{Y}(n,2n)^{88}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,3n)^{87}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,4n)^{86}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\alpha)^{86}\text{Rb}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,p)^{89}\text{Sr}$  reactions and obtained results have been compared with the experimental data taken from EXFOR [4].

### Experimental Results

The importance of the theoretical reaction cross-section data for the mentioned situations, pushed scientists to develop an acceptable method to obtain the data in the cases of lack of experimental data, experimental difficulties or other similar situations [5]. To achieve that, computer based calculation programs developed and many of them exist to perform not only theoretical nuclear cross-section calculations but also many other calculations such as differential cross-section dependent to the angle, outgoing particle spectrum and etc. [6]. Among all that programs; due their efficiency, reliability and validity, TALYS [7] and EMPIRE [8] programs have been employed in this study. Both programs have updated many times since their first releases and to obtain the most precise results, TALYS 1.8 and EMPIRE 3.2 versions have been selected. One of the reasons of these codes common usage is due to their ability of answering demands for many different types of reactions with many theoretical calculation models under their calculation structure. The Two Component Exciton (TCE) model from TALYS and Exciton model from EMPIRE have been used to obtain the theoretical reaction cross-section results for  $^{89}\text{Y}(n,2n)^{88}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,3n)^{87}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,4n)^{86}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\alpha)^{86}\text{Rb}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,p)^{89}\text{Sr}$  reactions among all other methods exist in the both codes. Following figures represent the comparisons of the completed theoretical calculations with each other and the experimental data obtained from EXFOR.

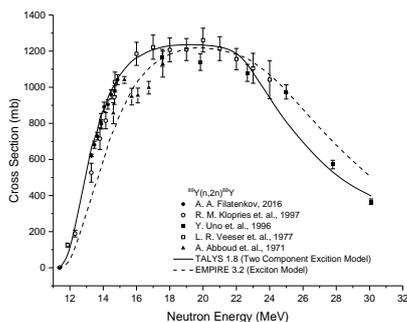


Fig. 1. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,2n)^{88}\text{Y}$  reaction

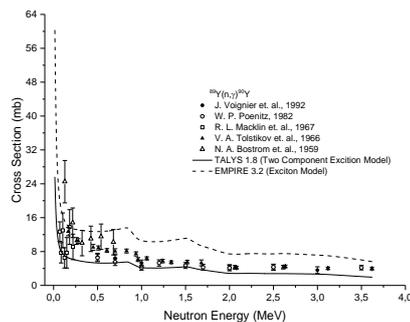


Fig. 5. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$  reaction

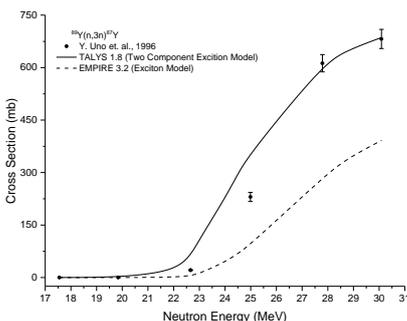


Fig. 2. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,3n)^{87}\text{Y}$  reaction

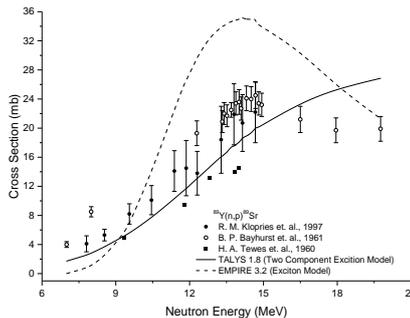


Fig. 6. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,p)^{89}\text{Sr}$  reaction

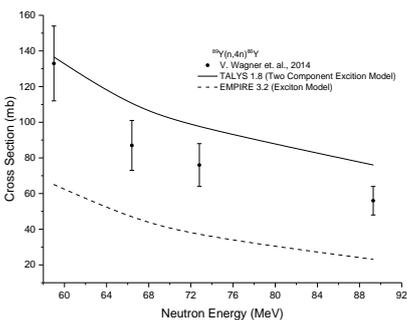


Fig. 3. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,4n)^{86}\text{Y}$  reaction

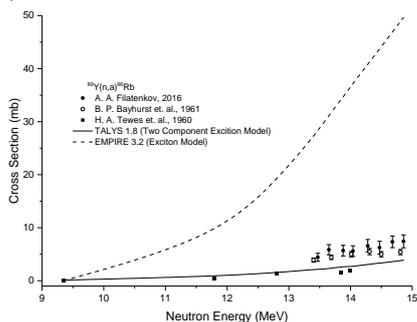


Fig. 4. Theoretical and experimental comparisons for  $^{89}\text{Y}(n,\alpha)^{86}\text{Rb}$  reaction

## Discussion

To investigate the effects and results of some neutron induced reactions on  $^{89}\text{Y}$ , two most known and used calculation programs have been selected. With their calculation outcomes, experimental results have been compared and the obtained graphic representations are given in Figs 1-6.

Performed calculation results and experimental data comparison for  $^{89}\text{Y}(n,2n)^{88}\text{Y}$  reaction are given in Fig. 1. The obtained calculation results within the energy interval of 11-31 MeV incident neutron particle energy as exist in the experimental data, show an acceptable agreement with both each other and experimental values. Slight difference of TALYS results with some experimental data between 11 and 24 MeV energy interval increases after 24 MeV but the gap between the computation results and experimental data narrows at almost 30 MeV. The EMPIRE results also show an agreement with some data. As it can be seen, for energy lower than 16 MeV TALYS results catch some of the experimental data exactly while EMPIRE results have the same situation almost after 18 MeV. In Fig. 2, the  $^{89}\text{Y}(n,3n)^{87}\text{Y}$  reaction results are given. For this reaction, both of the program results have the similar shapes in the manner of increasing cross-section data with the increasing of incoming particle energy yet the comparisons of the experimental data and computations show TALYS has better agreement with the experimental data than EMPIRE and after 25 MeV the agreement becomes more observable. On the other hand, EMPIRE results follow both TALYS results and experimental data from below after almost 20 MeV energy region. As it can be seen on Fig. 3, for  $^{89}\text{Y}(n,4n)^{86}\text{Y}$  reaction calculations none of the calculation results meet with the exact experimental data. However, both calculation results show similar harmony to the experimental data. While EMPIRE results lie under the experimental data with a similar harmony, TALYS results follow the experimental data from above except one single data point for almost 60 MeV. The difference of the computation results themselves with experimental

data, reaches the maximum level in Fig. 4 where the comparisons are given for  $^{89}\text{Y}(n,\alpha)^{86}\text{Rb}$  reaction. While TALYS results show an acceptable difference and stay close to the experimental data on the overall energy region, EMPIRE results are totally disagree with both TALYS results and experimental data and obtained cross-section results increase with the increase of incoming particle energy. Fig. 5 represents the results for  $^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$  reaction investigated up to 4 MeV regarding the experimental data. The decrease of the experimental data with the increase of induced neutron energy has been achieved by both programs however, TALYS results have better agreement rather than the EMPIRE results which follow the experimental data from above. For some energy points, TALYS crosses the experimental data while EMPIRE results are generally in the error region of them. The sixth reaction investigated in this study is  $^{89}\text{Y}(n,p)^{89}\text{Sr}$  reaction and its results are given in Fig. 6. The TALYS and EMPIRE results are compared with three experimental data for this reaction. By considering the experimental results, up to 16 MeV, TALYS results are in the similar harmony of the experimental data since the cross-section results also increase with the rise of neutron energy yet the cross-section results obtained via TALYS program keep climbing after 16 MeV with the increasing of energy where the experimental data show first a slightly decrease and then remaining almost constant between 18-21 MeV interval. On the other hand, EMPIRE results create a bell-shaped behavior which does not agree neither with the experimental data nor the TALYS computations. The gap between the TALYS and experimental data with the EMPIRE results reached to the top level between 12-15 MeV interval and after 15 MeV, EMPIRE results start decrease. Although the overall shape differs a lot from experimental data and TALYS results, some points caught by EMPIRE outputs.

### Conclusion

For all six reactions, which are  $^{89}\text{Y}(n,2n)^{88}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,3n)^{87}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,4n)^{86}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\alpha)^{86}\text{Rb}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(n,p)^{89}\text{Sr}$  studied in this work, computations have been done via TALYS 1.8 and EMPIRE 3.2

programs and the obtained results have been compared with the experimental data taken from the EXFOR database. By considering all results and for overall energy regions, it is possible to express the TALYS results success compared to the EMPIRE results. Even the TALYS results finalized more agree with the experimental data rather than EMPIRE, there still needs to be achieved improvements on TALYS code for neutron induced reactions to make it better and more accurate. To be able to obtain that, a new parameter development which could be suitable for adding the calculation method of reaction cross-sections with TALYS program for neutron induced reactions may suggested. The same situation is also valid for EMPIRE results too but since the discrepancy of the EMPIRE results and experimental data is greater than TALYS results, there should be more data with different reactions to improve EMPIRE.

### Acknowledgments

This work has been supported by the Süleyman Demirel University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project No: 4599-D2-16).

### References

1. *Mueller W.M., Blackledg, J.P., Libowitz G.G.* // Metal Hydrides. Elsevier. 2013. 804 p.
2. *Massie M., Dewan L.C.* // Nuclear reactors and related methods and apparatus. US Patent Number: US 2013/0083878. A1. 2013.
3. *Raole P.M., Deshpande S.P.* // Trans. IIM. 2009. V. 62. № 2. P. 105-111.
4. Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, EXFOR/CSISRS (Experimental Nuclear Reaction Data File). Database Version of 2017-04-03 (2017) (<http://www.nndc.bnl.gov/exfor/>).
5. *Kaplan A., Şekerci M., Çapalı V., Özdoğan H.* // J. Fusion Energ. 2016. V. 35. № 4. P. 715–723.
6. *Aydın A., Sarpın İ.H., Kaplan A.* // Phys. Atom Nucl. 2014. V. 77. № 3. P. 321-324.
7. *Koning A.J., Hiltaire S., Goriely S.* // TALYS–1.8 A Nuclear Reaction Program. Nuclear Research and Consultancy Group (NRG), User Manual, Netherlands. 2015.
8. *Herman M., Capote R., Sin M., et al.* // EMPIRE–3.1 Rivoli Modular System for Nuclear Reaction Calculations and Nuclear Data Evaluation, User's Manual. 2012.

## MONITORING OF NEUTRON FIELDS OF NUCLEAR REACTORS OF VVER-1000 TYPE WITH INCREASE OF NOMINAL POWER OF NUCLEAR REACTOR

K.B. Kazenov<sup>1,2)</sup>, E.N. Poznyrev<sup>2)</sup>, A.A. Reshetnikov<sup>2)</sup>, G.G. Bondarenko<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>National Research University Higher School of Economics,  
20 Myasnitskaya str., 101000 Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

<sup>2)</sup>National research center Kurchatov institute,  
1 Acad. Kurchatov sq., 123182 Moscow, Russia, kazenov\_kb@mail.ru

In this paper the experimental studies has been performed of fast neutron fluence determination for Block 1 of the Balakovo Nuclear Power Plant. Correlation between experimental and theoretical data it has been established.

### Introduction

Even the first studies of reactor vessel materials showed that under the influence of reactor irradiation, the significant changes in the physico-mechanical properties of reactor steels occurred, particularly in radiation embrittlement. Thus, the safe operation of nuclear power installations is inconceivable without constant monitoring of the steel state, as well as factors that affect its physical characteristics.

First of all, such factors include the flux and the fluence of fast neutrons.

Therefore, in connection with the implementation of the program to increase the capacity of WWER-1000 reactors, a need has arisen to determine the changed parameters of the neutron field of the reactor.

### Main part

During the 22nd fuel cycle, neutron activation detectors (NAD) were irradiated at the outer surface of the reactor vessel of Block 1 of the Balakovo Nuclear Power Plant. Metal foils Fe, Ni, Nb were used as neutron activation detectors.

In 2016, during the period of regular monitoring NAD were dismantled from the irradiation device. Then these NAD were delivered to the Research Center "Kurchatov Institute". In order to determine the conditions for irradiation of the reactor vessel, the studies of specific activity of radionuclides generated in neutron-activation detectors as a result of  $^{54}\text{Fe}$  (n, p)  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  (n, n)  $^{93\text{m}}\text{Nb}$  and  $^{58}\text{Ni}$  (n, p) have been performed.

An evaluation of the fluence and fast neutron flux on the inner surface of the reactor body for the 22nd campaign was performed with use of the results of measurements for the specific activities of NAD,

Measurements of the absolute activities of the iron NAD were carried out using the  $^{54}\text{Mn}$  isotope produced by the  $^{54}\text{Fe}$  (n, p)  $^{54}\text{Mn}$  nuclear reaction. Measurements of the absolute activities of NAD of nickel were carried out using the  $^{58}\text{Co}$  isotope produced by the  $^{58}\text{Ni}$  (n, p)  $^{58}\text{Co}$  nuclear reaction. The measurements were carried out using an ORTEC gamma spectrometer with a high-purity germanium crystal detector HPGe ORTEC GEM 35. The analyzer was a 16-channel ORTEC spectrometer.

The appearance of the gamma spectrometric complex is shown in the figure 1.



Fig. 1. ORTEC Gamma spectrometric complex

The obtained spectra were processed using the Gamma-Vision® software package. The time and geometry of the measurements were chosen so that the detectable area of the photopeak of the characteristic gamma lines was not less than 10,000 pulses.

To measure the absolute activities of the studied nuclides, the gamma spectrometer was calibrated against the standard spectrometric gamma sources (OSGI), which included the isotopes  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and also the reference gamma source  $^{152}\text{Eu}$ . The activity of the sources from the OSGI set has an error of 2.0-3.0% with a confidence probability of 0.95.

The value of the standard uncertainty for the number of pulses in the photopeak of the total absorption of the sample is determined as type A [2]:

$$U_A(S_m) = \sqrt{\frac{1}{n_i(n_i-1)} \sum_{q=1}^{n_i} (S_{m_{iq}} - \bar{S}_i)^2}$$

$\bar{S}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{q=1}^{n_i} S_{m_{iq}}$  - arithmetic mean of peak area

measurements;

$S_{m_{iq}}$  - result of the i-th measurement;

$n$  - number of measurements.

The total standard uncertainty of  $U_c$  activity is calculated (according to point 5 of the "National Standard of the Russian Federation GOST 54500.3-2011" [2]) by the formula:

$$U_c(A) = \sqrt{U_A(S_m) + U_c(\varepsilon)}$$

where  $U_c(\varepsilon)$  - the extended standard uncertainty of registration efficiency is determined separately when the spectrometer is calibrated;

As an activity uncertainty, the extended standard uncertainty of  $U(A)$  activity is used. It is determined (according to point 6 of the "National Standard of the Russian Federation GOST 54500.3-2011") in accordance with the expression:

$$U(A) = k \times U_c,$$

where  $K = 2$  (at  $P = 0.95$ ) is the coverage factor used as a multiplier with the total standard uncertainty to obtain the expanded uncertainty.

The extended uncertainty of the result of measurements of the specific activity of  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{58}\text{Co}$  on a semiconductor detector was determined according to [2] GOST R 54500.3-2011 and is 4.3% with  $k = 2$ .

To measure the specific activity of NAD, we weighed each detector on the Sartorius ME5 microbalance.

The fluence  $\Phi$  of fast neutrons is determined by the formula:

$$\Phi = \varphi \cdot t,$$

$\varphi$  - is the flux of fast neutrons;

$t$  - is the time of irradiation;

The fast neutron flux is calculated from the expression:

$$\varphi = \frac{A_{\text{eoi}}}{\sigma \cdot K \cdot e^{-\lambda(t_2 - t_1)}},$$

$\sigma$  is the nuclear reaction cross-section for a given isotope;

$K$  is the reactor power factor;

$t_2, t_1$  - date of beginning and end of the fuel cycle.

The specific activity in the end of irradiation was determined by the formula:

$$A_{\text{eoi}} = \frac{S_{pp}}{\Delta t_m \cdot \text{eff} \cdot P \cdot N} \cdot e^{\lambda(t_m - t_{\text{eoi}})},$$

where  $S_{pp}$  is the measured area of the photo peak;

$\Delta t_m$  - duration of measurement;

eff - measurement efficiency determined by OSGI;

$P$  is the mass of NAD;

$N$  is the concentration of the target isotope nuclei per 1 g of NAD;

$\lambda$  is the decay constant of the measured isotope;

$t_m$  - the end date of the measurement;

$t_{\text{eoi}}$  - the end date of irradiation.

The absolute values of the activity of  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{58}\text{Co}$  in NAD of iron and nickel are presented in Table 1.

To monitor the of fast neutrons flux in the region of the energy threshold more than 0.5 MeV, the nuclear reaction  $^{93}\text{Nb} (n, n') ^{93m}\text{Nb}$  is used. The advantages of this reaction are, first, in the long half-life of the reaction product  $^{93m}\text{Nb}$ , equal to 16.13 years, and secondly, in the low threshold energy of the fast neutrons that caused this reaction (about 0.6 MeV).

Since the activity of the measured neutron-activation detectors is low, the  $^{93m}\text{Nb}$  activity was measured by a liquid scintillation method with a high radiation detection efficiency.

Measurements of NAD activity by liquid scintillation were performed using a low-background alpha-beta radiometer of Quantulus 1220.

Specific activity of niobium  $^{93m}\text{Nb}$  in the samples, shown at the end of irradiation, was determined by the ratio:

$$A_{\text{eoi}} = \frac{R}{\text{eff} \cdot M \cdot m_{\text{specimen}}} \cdot e^{\lambda(t_{\text{em}} - t_{\text{eoi}})},$$

where  $R$  - pulse counting rate, 1/s;

eff - radiation detection efficiency;

$M$  is the mass of niobium in the solution mass, g/g;

$m_{\text{specimen}}$  - sample mass for measurements, g (0.05 ml);

$\lambda$  is the decay constant of the isotope  $^{93m}\text{Nb}$ ;

$t_{\text{izm}}$  - date of measurement;

$t_{\text{eoi}}$  - the end date of irradiation.

The results of measuring the activity of niobium samples are given in Table 1.

Table 1. Experimental values of the specific activities of  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{93m}\text{Nb}$  and  $^{58}\text{Co}$  in NAD

Distance from the bottom of the reactor core, cm	Specific activity $^{54}\text{Mn}$ , $10^{-17}$ Bq/ nucleus	Specific activity $^{93m}\text{Nb}$ , $10^{-17}$ Bq/ nucleus	Specific activity $^{58}\text{Co}$ , $10^{-17}$ Bq/ nucleus
291.0	3.39	1.39	7.54
278.1	3.65	1.44	7.91
262.2	3.63	1.44	7.51
246.3	3.56	1.40	7.39
134.8	3.31	1.34	6.74
116.0	3.34	1.31	6.72
99.5	3.37	1.30	6.58
77.5	3.44	1.30	7.15
68.7	3.35	1.29	6.98

## Conclusion

The performed work allowed to determine the key parameters of reactor irradiation. Results of these investigations will be used in future work to determine the change in the physico-mechanical properties of the materials of the VVER-1000 nuclear reactor vessel shells.

## References

1. Bondarenko G.G. Radiatsionnaja fizika, struktura i prochnost' tverdykh tel. M.: Laboratoriya znaniy, 2016. 462 s.
2. Natsionalnyi standart Rossiyskoy Federatsyi. Neopredelennost izmereniya. Chast 3. Rukovodstvo po vyrazheniyu neopredelennosty izmereniya. Standartinform, 2012.

# THE EFFECTS OF INTERACTION OF COHERENT WATER SYSTEMS WITH LOW INTENSIVE ELECTROMAGNETIC RADIATION

L.S. Martseniuk

*Institute for Nuclear Researches of NAS*

*47 Nauky ave., 03680 Kiev, Ukraine, l.prolisok@meta.ua*

For last decades the important practical and theoretical achievements in research of physics of water have been received. The most essential contribution was given by discoveries of SPE-effect (resonant interaction low intensive electromagnetic radiation of the HFR-range with water and the water environments of an alive organism) and the theory of water created from a position of the quantum theory of a field by outstanding Italian scientist J. Preparata. Authors of discovery of SPE-effect have discovered in spectra of resonant interaction of area near to 50 GHz (the mm-wave) the peaks with very high good quality; on the basis of that they have made a conclusion that water - biphasic system in which are available the «ice-like» formations surrounded with usual molecules of water. However at such interpretation there are not explained some positions, the most substantial of which is absence of similar spectra for the ice and very high good quality of the found out peaks. Such good quality is comparable to good quality of peaks of laser radiation, which can be created only by the coherent substance.

A presence in water of «coherent domains» was predicted by J. Preparata in his theory of water. He has shown that in «coherent domains» the cloud of quasi-free electrons, which can be excited easily at giving them the external energy which is not exceeding the energy gap, equal 0.26 эВ on each molecule of water, is formed. This energy is distributed on all coherent domain as a result it passes to excited state. As follows from literary dates, the radiation from a «coherent domains» is revealed in diapason of mm-waves. On the basis of these information the supposition is first done in the real work, that the peaks of resonance interaction, discovered in spectrums got on the method of SPE-effect, specify on the presence of a coherent constituent of water, - «coherent domains», predicted by the theory of J. Preparata, but not on the existence of «ice-like» structure, as authors of discovery of SPE-effect considered.

## Introduction

The spontaneous radiation of photons by the separate excited atoms in rarefied systems occurs on an exponential law on the assumption of absence of interaction of atoms with each other.

However, if appears an interaction of atoms between itself and with an external electromagnetic field, the character of the radiation changes. R. Dike has theoretically shown [1], that probability of spontaneous radiation of the excited atom, located in the system from N of identical excited atoms, situating on the distance smaller, than the length of wave of radiation  $\lambda$ , increases, in contrast with single atom, in N times (effect of superradiation Dike).

It is known (theory Dike), that for the coherent macrosystems consisting from the identical particles (atoms, molecules), the parameters of passage of nuclear reactions and radiating processes can cardinal change, may be opened the phenomena which are not found out in not coherent macrosystems. These researches find very important practical applications. Theoretical researches are known, in which only with the position of the existing of effect of R. Dike, the possibility of realization of low-energy nuclear reactions is grounded.

Water concerns to those systems in which can be revealed the phenomena caused by effect Dike, as water can be in a coherent states. Especially it is typical for nanowater, for example, for water in carbon nanotubes at helium temperatures, for near-surface waters of alive organisms (interfacial-water), etc. Properties of these water systems cardinal differ from properties of usual volumetric water.

## The interaction of low intensive electromagnetic radiation of HFR-diapason with water

For last decades a significant progress in research

of properties of usual water is carried out. The effect of resonant interaction of low intensive electromagnetic radiation (capacity of radiation  $\sim 1 \text{ мкВт/см}^2$ ) the HFR-diapason with water and water environments of an alive organism (SPE-effect) [2] has been found out. Besides on the basis of postulates of the quantum theory of field, the theory of a structure of water [3] has been created by outstanding Italian physicist J. Preparata. As shown in [2-3], and also in numerous other works, water under usual conditions is not a homogeneous environment, it is the biphasic system.

The spectral curves received at research of effect of resonant radiation, the author of [2] in details has analyzed. He has paid attention to that fact, that both for usual water, and for the water environment of alive organisms the very narrow resonant peaks are found out at frequencies near to 50 GHz. Good quality of these peaks is the same, as well as for laser radiation; in addition, good quality of peaks for the spectrums of water environments of alive systems was in three times higher, than for ordinary water.

In the author of [2] opinion, the spectral dependences found out in the HFR-diapason indicate that in water the certain structural elements which has defined as "ice-like" elements of water are found out. These elements are surrounded by the ordinary molecules of waters. Thus, as the author of [2] considers, water in the ordinary state is not the homogeneous system, but is mixture of two states, - steam and solid phase.

Thus a solid phase is the crystalline "ice-like" formations floating among the molecules of waters, having a hexagonal structure, in which, as well as in the crystals of ice, the vibrations are possible in transversal and longitudinal directions.

According to this treatment, the peak on frequency 50.3 GHz corresponds to longitudinal vibrations "ice-like" structures, and to peak on

frequency of 51.8 GHz corresponds to transversal vibrations.

At such approach some details do not find explanation.

1. Uncertainly, which one the constituents of "ice-like" structures oscillate in transversal and longitudinal direction. Even, if these constituents are the separate molecules of hexagonal structures, instead of separate hexagonal planes or hexagonal rings, why frequencies of these vibrations have such high values and are found out in the of HFR- range?

2. Why corresponding spectrums are not found out in ice and diminish at freezing water?

3. Although the author of [2] links the high good quality discovered in the spectrums of resonance interaction of peaks with the high degree of synchronization of «ice-like» structures (especially in living organisms), he does not pull out supposition that these structures can appear coherent and to exist as single whole.

Theory of the prominent Italian theorist J. Preparata, for the first time applying the postulates of quantum theory of the field, most satisfactorily describes properties of usual volumetric water. Appeared, with a position of this theory, that usual water consists from two fractions - not coherent and coherent ("coherent domains") which simultaneously coexist, but in usual water at room temperature are in "flickering" regime.

Existence of coherent constituent of water also directly follows from the analysis of the spectral curves of spectrum of resonant interaction of water with low intensive electromagnetic radiation of the HFR-range (millimetric waves) (Fig. 1) in which the very narrow peaks are shown, with high good quality, typical for laser radiation.

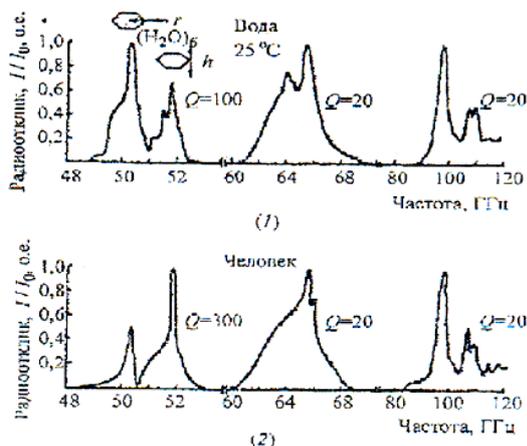


Fig. 1. Resonant spectra of water (1) and of tissues of an organism (2) [2]

### The J. Preparata's theory in application to water systems

The condensation of a matter from ensemble of not coherent molecules of gas with a position of the quantum field theory can be connected to electromagnetic interaction of these molecules with a virtual photon [3] which, having fluctuated from vacuum, can transfer a molecule from the ground state in excited.

Let's assume, that in volume  $V = \lambda^3$  contains  $N$  atoms or molecules with two possible states - the basic and excited;  $P$  - probability of that the photon, fluctuated from vacuum and will transfer it in the excited state. Then the full probability of capture of a photon is given by the following expression:

$$P_{tot} = PN = P \frac{N}{V} V = P \left( \frac{N}{V} \right) \lambda^3 = Pd\lambda^3. \quad (1)$$

If the density of atoms (molecules) in volume will exceed the certain size  $d_{crit}$  (at which  $P_{crit} = 1$ ), the virtual photon never can return to vacuum.

This condition gives rise to transition of system from the disorder initial state in which quantum fluctuations are not synchronized and there is no tuning by an existing electromagnetic field, to a coherent initial state in which atoms lose the individuality, becoming a part of uniform ensemble: an electromagnetic field + the entangling material system.

Evolution of system into a coherent state is described by system of the dynamic equations received J. Preparata with a position of the quantum field theory for the two-level system described by a material field  $\chi_l(x, t)$  with  $l = 0, k$ , and the electric field described in vector potential  $A(x, t)$ :

$$\begin{aligned} i\chi_0(\tau) &= g\chi_k(\tau)A^*(\tau), \\ i\chi_k(\tau) &= g\chi_0(\tau)A(\tau), \\ -\frac{1}{2}\ddot{A}(\tau) + i\dot{A}(\tau) - \mu A(\tau) &= g\chi_0^*(\tau). \end{aligned} \quad (2)$$

Where:

$$g = eJ \left( \frac{8\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{N}{2V\omega_k^3} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\mu = \frac{e^2\lambda}{\omega_k^2} \left( \frac{N}{V} \right)$$

$A$  - the directed average vector potential and  $\tau = \omega_k t$ .

The decision of these equations in application to water systems has allowed the author [3] to receive the following results.

At ordinary conditions, water is the two-phase system and includes the areas of coherency - «coherent domains» (CD), surrounded by the ordinary molecules of water. The sizes of «coherent domains» can be estimated as follows.

As the molecule of water has some levels, that level for which the threshold of density  $d_{crit}$  is most low has been chosen. The chosen level appeared the 5d state at 12.06 eV, just below the ionization threshold at 12.60 eV. Consequently the size of the «coherent domains» is the wavelength of the e.m. mode of 12.06 eV, namely 0.1 microns.

Thermal oscillation in usual water of both fractions lead to that: coherent and not coherent fractions coexist in a non-stationary regime (flickering regime). However the situation varies at transition to two-dimensional and one-dimensional water systems, where water is protected by a surface from destroying thermal influence. In such water the «coherent domains» can have essentially big sizes and exist for a long time (hours and days). The coherent environment in «coherent domains» is separated from not coherent component by an energy barrier.

The coherent state is the superposition of the ground state with a weight of 0.87 and the excited state with a weight of 0.13; this means that in the CD there are 0.13 almost free electrons per molecule.

The occurrence of coherent vibrations gives rise to occurrence of quasi-free electrons in a coherent state; therefore the «coherent domains» becomes a reservoir, which is easily excitable. Each excitation corresponds to a coherent cold vortex of quasi-free electrons. Excitation, which does not exceed the energy gap, cannot be received by an individual molecule, but belongs to the «coherent domains», as to single whole, giving rise to the collective excited state which also coherently. The huge quantity of the coherent states, characterized by angular moment  $L$  is found out. The spectrum of the excited states is limited from above by the energy gap, which is 0.26 eV per molecule.

Angular moment  $L$  is a quantum value and a certain frequency of the field corresponds to it.

$$\nu = \frac{L}{2\pi I} = L \frac{1}{2\pi I} = L\nu_{fundamental} \quad (3)$$

## REACTION CROSS-SECTION CALCULATIONS FOR SOME DEUTERON INDUCED REACTIONS ON $^{89}\text{Y}$

Mert Şekerci<sup>1)</sup>, Abdullah Kaplan<sup>2)</sup>

<sup>1-2)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Isparta, Turkey, <sup>1)</sup>mertsekerci@sdu.edu.tr, <sup>2)</sup>abdullahkaplan@sdu.edu.tr

There exist many parameters for determining the characteristics of a reaction and its possible outcomes, consequences and potential results. One of these parameters is the cross-section data. The information about cross-section data may help to the researchers on many topics like protecting from unexpected reaction results or saving money and time, concerning the experimental costs. Hence, there exist many studies focusing on nuclear reaction cross-section calculations. Likewise; in this study, theoretical calculations for some deuteron induced reactions on  $^{89}\text{Y}$  fission reactor moderator material have been done. Obtained theoretical calculation results have been compared with each other and with experimental results taken from EXFOR database.

### Introduction

Contentiously improving science and technology provide us many benefits and make our lives easier with respect to past. As it can be seen on the mankind's great scientific journey from the beginning of time to the current situation, energy has always a key importance and draws a special attention on itself. With the increasing population of our world and modern city life desire, cities become more and more populated and industrialized which results the desire of uninterrupted, stable, sustainable and more environmental friendly energy sources. Conventional

Calculations show that  $\nu_{fundamental}$  lies in the range 0.5-2.5 GHz, namely in the microwave interval.

Authors [4] specify that "The spectrum of the water CD is extremely rich; the spacing among levels is in the order of radio-waves (mm-waves) and the upper limit is extremely high".

Thus it is possible to make the assumption that the nature of resonant spectrums in HFR-range is connected with the energy transitions between the excited states of CD.

In them a crystal-like structure of CD, caused by presence for them the hydrogen bindings predicted by theory of J. Preparata, is shown.

### Conclusion

Thus, in spectra of HFR-resonant interaction of electromagnetic waves with usual water is shown not the «ice-like» phase of water, but a coherent constituent of water system – «coherent domains». Presence in these spectra of two basic peaks specifies that coherent domains have a quasi-crystal structure.

### References

1. Dicke R.H. // Phys. Rev. 1954. V. 93. № 1-3. P. 99-109.
2. Sinitsin N.I., Petrosjan V.I., Elkin V.A., et al. // Biomedical radio electronics. 1999. V. 1. P. 3-21 (in Russian).
3. Preparata J. QED Coherence in Condensed Water. World Sci. Singapore. 1995. 236 p.
4. Del Giudice E., and Vitiello G. // WATER. 2011. № 2. P. 133-141.

energy production methods, which are getting better in many ways like environment and efficiency with respect to time, and alternative energy production ways, which are being more popular since a few decades but not so efficient, are not enough to satisfy the day by day increasing power demand. This issue causes the nuclear power plants come forward. With the help of fission principle, where a great amount of energy has outcome with respect to the same amount of any conventional energy production fuel, the mankind has a chance to produce more stable and uninterrupted energy. In

the fission principle, which depends on the bombarding of an unstable heavy nuclei with neutrons that have suitable energy for reaction, two lighter particles, three or two neutrons - in some cases - and energy has outcome and this energy could be usable by transforming its form from heat to electricity. To be able to keep energy production steady, a chain reaction must be running continuously where the neutrons produced from previous reactions triggers new reactions. The key part of such a mechanism adopted in nuclear power plants is to be able to moderate neutrons to keep the chain reaction continuously. To provide a continuous chain reaction, the neutrons produced via the previous interaction should have the suitable energy interval to create the next step of the chain reaction. Even there exists different types of fission reactors depending the energies of produced neutrons from the fission process, the neutrons still needed to be moderated not for just energy lose but also for the protection of the environment and creating a continuously working, sustainable, efficient and secure fission reaction mechanism. The created neutrons via first interaction from the fuel rods, where the fission reaction takes place and new neutrons produced, must lose some of their energy to create new fission reactions. The amount of this energy depends on the type of fuel and reaction. Fuel rods are placed within an environment, which was covered by moderator material, where the generated neutrons lose some of their energies. With the help of moderator materials, neutrons are slowed down and became more convenient for creating new fission reactions and this provides continuous energy production. The most known moderator material is water but there exists many studies for production new moderators rather than water. In 2013, Massie and Dewan patented a study titled "Nuclear reactors and related methods and apparatus" where the possibility of  $\text{YH}_2$  and  $\text{YH}_3$  compounds usage for neutron moderation was mentioned [1]. Also, Mueller and his colleagues mentioned about the possibility of the usage of Yttrium as moderator material [2]. To investigate the possible reaction results and behavior of Yttrium, which forms the compounds mentioned above, this study has been performed with deuteron induced reactions. Among all most known isotopes of Yttrium, which are  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Y}$  and  $^{91}\text{Y}$ , the most abundant one,  $^{89}\text{Y}$ , has been selected as target nucleus for this study.

### Experimental Results

To be able to compare the experimental values taken from EXFOR [3] with the theoretical calculations, two different computer based calculation programs have been used. Regarding the importance of the cross-section data and some situations like the experimental difficulties, lack of experimental data existence, cost and time efficiencies; theoretical calculations of the cross-section data obtained via many time tried and proved theoretical calculation ways, such as used computer based calculation programs, may have acceptance [4]. There exists many computer based calculation programs to obtain cross-section data yet their abilities, capabilities and compatibilities with the

experimental data determine their validity. TALYS [5] and EMPIRE [6] are the two of the most used and verified computer based theoretical calculation programs among many exist other programs. Due to their abilities and many timed tried and proved features, they have been selected for this study. With the mentioned codes, it is possible to perform not only theoretical nuclear cross-section calculations but also many other calculations such as differential cross-section dependent to the angle, outgoing particle spectrum and etc. [7]. From their development process, both codes updated many times and there exists many versions of them. Among all the versions, 1.8 version of the TALYS code and 3.2 version of the EMPIRE code have been employed. Both codes contain many theoretical calculation models, which provide a wide range of usage for different type of reactions. In this study, Two Component Exciton (TCE) model from TALYS and Exciton model from EMPIRE have been selected.

To investigate the possible results of deuteron interaction with  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,a)^{87}\text{mZr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,p)^{90}\text{mY}$  and  $^{89}\text{Y}(d,x)^{88}\text{Y}$  reactions have been selected. Obtained results via theoretical calculations and experimental data have been compared and result are given as following figures 1-5.

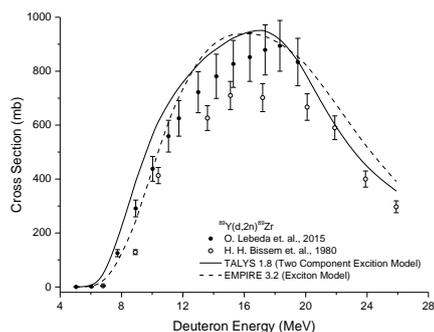


Fig. 1. Theoretical and experimental results of  $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$  reaction

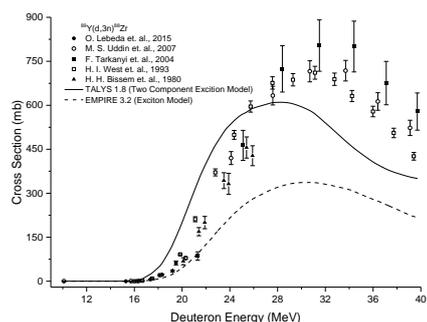


Fig. 2. Theoretical and experimental results of  $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$  reaction

### Discussion

In this study, by using two of the most preferred computer programs to obtain the cross-section data, which are TALYS 1.8 and EMPIRE 3.2, deuteron induced reaction interactions on  $^{89}\text{Y}$  have been investigated. The comparison of obtained calculation results with each other and experimental data have been given in Figs 1-5.

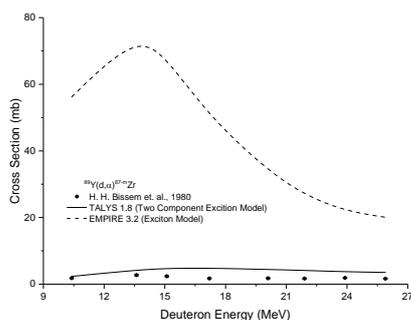


Fig. 3. Theoretical and experimental results of  $^{89}\text{Y}(d,\alpha)^{87\text{m}}\text{Zr}$  reaction

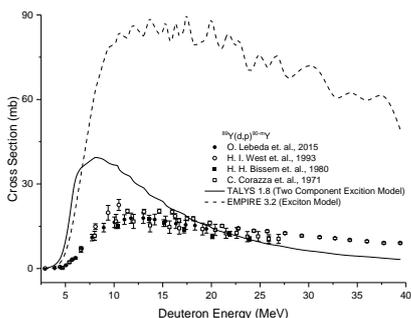


Fig. 4. Theoretical and experimental results of  $^{89}\text{Y}(d,p)^{90\text{m}}\text{Y}$  reaction

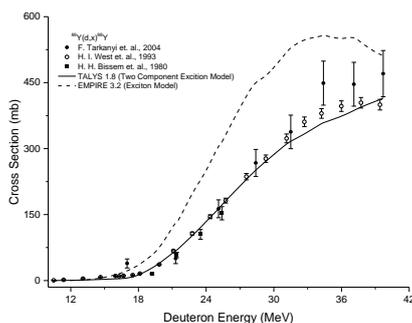


Fig. 5. Theoretical and experimental results of  $^{89}\text{Y}(d,x)^{88}\text{Y}$  reaction

Fig. 1 represents the results and comparisons for  $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$  reaction. To be able to compare the experimental data with calculation results, energy interval was selected between 4-28 MeV on the calculation programs. As it can see from the figure, obtained results have the same shape with the experimental data and TALYS has better agreement with respect to EMPIRE for this reaction. For  $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$  reaction, represented with Fig. 2, TALYS has more closer results to the experimental data rather than EMPIRE yet after around 26 MeV, the gap between the TALYS results and experimental data get more observable. The wave shape of the cross-section data with the increase of incident particle energy, which is also observable from the experimental data, obtained by both of the programs.  $^{89}\text{Y}(d,\alpha)^{87\text{m}}\text{Zr}$  results are given in Fig.3 and as it can be seen, EMPIRE results are totally disagree with the experimental data. TALYS results follow the experimental data from above with a small

gap and the difference between them shows higher value around 17 MeV incident particle energy. The reason of EMPIRE's disagreement may occur due to the isomeric particle production after the reaction. Like  $^{89}\text{Y}(d,\alpha)^{87\text{m}}\text{Zr}$  reaction,  $^{89}\text{Y}(d,p)^{90\text{m}}\text{Y}$  reaction's result is also an isomeric particle where the comparison of the results is given in Fig. 4. Between the energy range of 16-24 MeV, TALYS results catch the experimental data but at the lower energies of 16 MeV and higher than 24 MeV, TALYS results follow the experimental results from above and below, respectively. For the last reaction investigated in this study which is  $^{89}\text{Y}(d,x)^{88}\text{Y}$ , comparison of the obtained calculation results and experimental data is given in Fig. 5. At all investigated energy region for this reaction, TALYS results are in good agreement with the experimental data where the EMPIRE results follow them from above with an increasing difference till nearly 41 MeV where the result of EMPIRE ends up in the error region of the experimental data.

## Conclusion

By the comparison of experimental results with all of the reaction cross-section data obtained for  $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,\alpha)^{87\text{m}}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}(d,p)^{90\text{m}}\text{Y}$  and  $^{89}\text{Y}(d,x)^{88}\text{Y}$  reactions via using TALYS and EMPIRE programs in this study, it could be said that TALYS has better agreement with the experimental data with respect to EMPIRE. For the disagreements of TALYS results, a general expression, which could be implemented to the TALYS calculation methods may be developed and suggested. On the other hand, to investigate the EMPIRE's behavior, calculations of deuteron induced reactions on other materials are planned to be studied.

## Acknowledgments

The authors would like to express their thanks to the Süleyman Demirel University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project No: 4599-D2-16) for the support of this work.

## References

1. Massie M., Dewan L. C., // Nuclear reactors and related methods and apparatus. US Patent Number: US 2013/0083878 A1. 2013.
2. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. // Metal Hydrides, Elsevier. 2013. 804 p.
3. Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, EXFOR/CSISRS (Experimental Nuclear Reaction Data File). Database Version of 2017-04-03 (<http://www.nndc.bnl.gov/exfor/>).
4. Kaplan A., Şekerci M., Çapalı V., Özdoğan H. // J. Fusion Energy. 2016. V. 35. № 4. P. 715–723.
5. Koning A.J., Hilaire S., Goriely S. // TALYS-1.8 A Nuclear Reaction Program. Nuclear Research and Consultancy Group (NRG), User Manual, Netherlands. 2015.
6. Herman M., Capote R., Sin M., et al. // EMPIRE-3.1 Rivoli Modular System for Nuclear Reaction Calculations and Nuclear Data Evaluation, User's Manual. 2012.
7. Aydın A., Sarpın I.H., Kaplan A. // Phys. Atom Nucl. 2014. V. 77. № 3. P. 321-324.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЬНОТОЧНОГО КАТОДНОГО ФАКЕЛА РАДИОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.П. Артемов<sup>1</sup>), А.Г. Русских<sup>1</sup>), А.С. Жигалин<sup>1</sup>),  
С.А. Чайковский<sup>1,2</sup>), В.И. Орешкин<sup>1</sup>), А.В. Федюнин<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Институт сильноточной электроники СО РАН,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup>)Институт электрофизики УрО РАН,  
ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Россия, aap545@gmail.com

Предложена и экспериментально продемонстрирована методика теневой импульсной радиографии плазмы катодного факела, формируемого сильноточным вакуумным дуговым разрядом. Построены распределения линейной массы по длине катодного факела для материалов с разными атомными номерами  $Z$ . Использование отдельного компактного радиографа на основе X-пинча, синхронизованного с основным генератором, формирующим вакуумный дуговой разряд, позволило оценить скорость ионов плазмы катодного факела, которая оказалась весьма близка к значениям, полученным в работе [1].

### Введение

В настоящее время теневая импульсная радиография в мягкой области спектра рентгеновского излучения является наиболее эффективным средством получения информации о структуре различных плазменных объектов, в частности, таких объектов, время жизни которых может составлять десятки микро- и даже наносекунд. В связи с этим с точки зрения реализации такого метода диагностики среди существующих радиографических схем наиболее перспективными являются компактные импульсные радиографы (250 кА, 200 нс), разрабатываемые в ИСЭ СО РАН (г. Томск). Источником излучения данных радиографов является X-пинч, обеспечивающий в спектральном диапазоне излучения  $h\nu = (0.1 - 2)$  кэВ пространственное разрешение  $\approx 10$  мкм при времени экспозиции менее 1 нс [2-4].

В ИСЭ СО РАН в последние годы активно ведутся исследования Z-пинчей, формируемых на основе плазмы вакуумного дугового разряда [5, 6]. Информация о распределении линейной массы катодного факела, создаваемого дуговым разрядом, представляет интерес, как для теоретических расчетов сжатия Z-пинча, так и для изучения испарения и плазмообразования материала электродов при высоких плотностях тока электрической дуги.

### Экспериментальная установка и методика измерений

Методика определения линейной массы плазменного объекта посредством теневой радиографии была успешно протестирована на примере катодного факела вакуумного дугового разряда с катодом плазменной пушки из висмута в работе [7]. Она основана на регистрации на одном снимке одновременно двух рентгеновских изображений: плазменного объекта и ступенчатого фильтра (рис. 1). Ступенчатый ослабитель наносится с помощью магнетронного напыления на подложку из полипропиленовой пленки толщиной 6 мкм и имеет заранее определенные толщины ступеней.

Ключевым моментом методики измерения является построение по изображению ступенчатого

ослабителя калибровочной зависимости произведения плотности вещества и толщины слоя поглощения  $\rho \cdot h$  от плотности почернения пленки  $D$ .

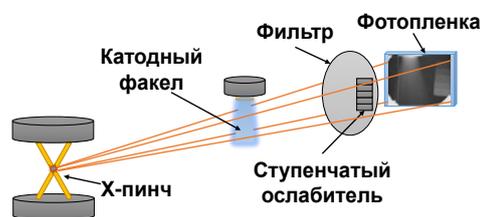


Рис. 1. Схема теневой рентгеновской радиографии с X-пинчем в качестве источника рентгеновского излучения

В работе [7] было показано, что на интервале плотностей почернения пленки, определенных для ступенчатого ослабителя, эта зависимость принимает вид:

$$\rho h(D) = aD^2 + bD + c, \quad (1)$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяются для каждого снимка, поскольку интенсивность и спектральные характеристики излучения X-пинча меняются от пуска к пуску.

Катод плазменной пушки имеет круглое сечение, поэтому, полагая, что катодный факел также имеет круглое сечение, его изображение вдоль оси разбивалось на единичные поперечные сечения. Затем для каждого сечения строилось распределение плотности почернения по радиусу  $D(r)$ , которое использовалось для определения зависимости произведения плотности вещества плазмы факела и толщины слоя поглощения от радиуса единичного сечения  $\rho h(r)$  по формуле (1). Линейная масса каждого слоя-сечения катодного факела рассчитывается интегрированием распределения  $\rho h(r)$  по радиусу сечения [7]:

$$m_p = 2 \int_0^R \rho h(r) dr \quad (2)$$

Эксперимент проводился на специальном стенде, состоящем из двух установок. Для формирования вакуумного дугового разряда использовалась плазменная пушка, установленная в генераторе ИМРИ-5 с амплитудой тока 300 кА при времени его нарастания 500 нс [5, 6]. Синхронизованный с ИМРИ-5 компактный импульсный ра-

диограф XPG-1 (250 кА, 200 нс) применялся для получения теневых рентгеновских изображений катодного факела вакуумного дугового разряда.

Плазменная пушка представляет собой стержневой катод, помещенный внутри кольцевого анода. Между анодом и катодом располагается кольцевой изолятор, по поверхности которого происходит пробой межэлектродного промежутка. В эксперименте использовались катоды плазменной пушки, изготовленные из алюминия, магния, вольфрама и висмута. Диаметр катодов варьировался в диапазоне (3 - 7) мм. X-пинч радиографа состоял из четырех молибденовых проводников диаметром 25 мкм.

Ток, протекающий через X-пинч, и ток плазменной пушки измерялись поясом Роговского. Импульс рентгеновского излучения, указывающий момент фиксации изображения факела относительно начала тока дуги, регистрировался алмазным полупроводниковым детектором DRD (Alameda Applied Sciences Corp.) в спектральном диапазоне  $h\nu = 1 - 5$  кэВ. Также в эксперименте с помощью высокоомного резистивного делителя регистрировалось падение напряжения на участке цепи, где расположена плазменная пушка, с целью оценить энерговыход в вакуумный дуговой разряд.

Типичные осциллограммы импульсов тока дуги (1) и радиографа XPG-1 (2), сигнала детектора DRD (3) и импульса напряжения дуги (4) приведены на рисунке 2. Обозначение  $t_{X-ray}$  указывает момент вспышки рентгеновского излучения X-пинча.

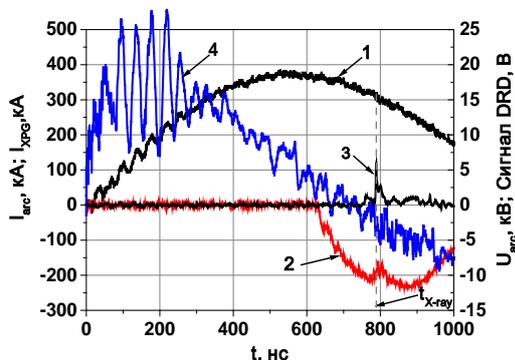


Рис. 2. Типичные осциллограммы импульсов тока дуги (1) и радиографа XPG-1 (2), сигнала детектора DRD (3) и импульса напряжения дуги (4)

Изображение факела регистрировалось на фотопленку Микрат-ОРТО с двукратным увеличением. Фотопленка располагалась за составным фильтром из пленки кимфойл толщиной 4 мкм с алюминиевым напылением толщиной 0.4 мкм и полипропиленовой пленки толщиной 6 мкм.

### Результаты эксперимента

В результате проведенных экспериментов были получены рентгеновские снимки плазмы катодного факела и ступенчатого ослабителя, сделанного из того же материала, что и катод плазменной пушки. На рисунке 3(а) показан пример таких снимков для висмута, полученных в разные моменты времени от начала тока вакуум-

ной дуги. На снимке рядом со ступенчатым ослабителем указана толщина каждой ступени.

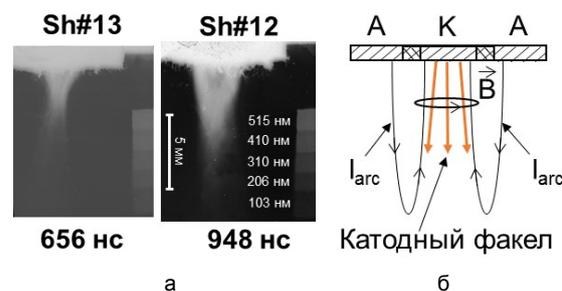


Рис. 3. Рентгеновские снимки катодного факела и ступенчатого ослабителя для висмута (а), а также схематичное изображение направления тока вакуумного дугового разряда в этот момент времени (б)

Из рисунка 3(а) видно, что испаренное вещество не разлетается во все стороны, а наблюдается образование цилиндрической структуры. Такое поведение можно объяснить тем, что ток к моменту регистрации изображения катодного факела течет не по поверхности изолятора межэлектродного промежутка, а так как показано на рисунке 3(б), вследствие чего происходит пинчевание плазмы, нарабатанной при испарении вещества катода, собственным магнитным полем протекающего по ней тока дуги.

Используя полученные рентгеновские снимки по методике, описанной выше, были построены распределения линейной массы плазмы по длине катодного факела для исследуемых в эксперименте материалов. На рисунке 4 показан пример такого распределения, построенного для висмута по снимкам, полученным в разные моменты времени относительно начала тока дуги, где «0» показывает положение катода плазменной пушки.

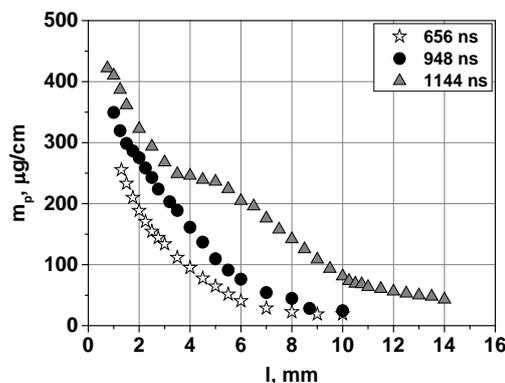


Рис. 4. Распределение линейной массы  $m_p$  по длине катодного факела  $l$  для висмута в разные моменты времени

Наблюдаемое на рисунке 4 смещение всего распределения по направлению от катода, а также интервал времени между рентгеновскими снимками, позволяют достаточно грубо оценить среднюю скорость распространения плазмы катодного факела (таблица 1). Тем не менее, сделанная оценка показывает, что скорости ионов плазмы в эксперименте оказались весьма близки к значениям, полученным для тока дуги 500 А в работе [1].

Таблица 1. Средняя скорость ионов плазмы катодного факела для разных материалов катодов плазменной пушки

Материал катода	Диаметр катода, мм	Средняя скорость ионов, см/мкс
Al	3	$6 \pm 2$
Al	7	$2.7 \pm 0.5$
Bi	4	$1.3 \pm 0.8$
Bi	7	$1.6 \pm 0.8$
Mg	4	$2.5 \pm 0.4$
W	3	$0.9 \pm 0.5$

### Обсуждение результатов

Чтобы оценить достоверность используемой методики измерения массы, был сделан простой расчет полной массы вещества, которую в принципе можно испарить, исходя из тока генератора ИМРИ-5, по формуле (3):

$$m = \frac{E_{\text{вл}}}{E_{\text{суб}} + v^2/2}, \quad (3)$$

где  $m$  – масса, испаренного вещества катода,  $E_{\text{вл}}$  – вложенная энергия,  $E_{\text{суб}}$  – энергия сублимации,  $v$  – средняя скорость ионов. В расчете скорость ионов была взята из таблицы 1. Оценка показала, что масса наблюдаемой на рентгеновских снимках плазмы составляет  $\approx 2\%$  от значения, рассчитанного по формуле (3). Столь значительное расхождение может быть связано с тем, что испаряемая в ходе дугового разряда масса вещества имеет некое распределение по скоростям. Таким образом, основная масса вещества, приходящаяся на максимум этого распределения и обладающая достаточно низкой температурой, находится у поверхности катода. И лишь очень небольшая часть испаренного вещества обладает скоростями достаточными чтобы отлететь на расстояние более 2 мм от катода к моменту регистрации рентгеновского изображения. Этим предположением можно также объяснить резкий рост массы плазмы катодного факела, устремленный к бесконечности, при приближении к поверхности катода, наблюдаемый на рисунке 4 для всех распределений массы по длине. Нужно отметить, что дополнительным фактором роста массы вблизи катода может быть также наличие в этой области капель расплавленного металла, возникающих при горении катодных пятен [8].

Кроме того, с наличием распределения массы по скоростям ионов может быть связана ступенька на кривой  $m(l)$  на рисунке 4 для  $t_{\text{кадр}} = 1144$  нс.

В этом случае вещество, испарившееся позже, но обладающее высокой скоростью, может догонять более медленный слой массы, испарившейся раньше по времени, и суммировать массу вещества, измеряемую в локальной точке. С другой стороны, наблюдаемая ступенька может быть вызвана торможением скорости испарения вещества, вызванного падением тока дуги.

### Заключение

Чтобы ответить на поставленные вопросы о трактовке экспериментально полученных распределений линейной массы по длине катодного факела, необходимо в дальнейшем проводить более детальные расчеты процесса испарения вещества при горении вакуумной дуги, а также учитывать динамику распределения массы по скоростям  $m(v)$  с ростом плотности тока дуги при расчете испаряемой массы вещества катода исходя из энергетического баланса.

Тем не менее, в работе продемонстрированы возможности исследования структуры плазменного объекта радиографическим методом на примере сильноточного катодного факела. Построенные распределения линейной массы по длине катодного факела позволили сделать предварительные оценки скорости распространения плазмы для разных материалов катода плазменной пушки, которые показали, что они сопоставимы со значениями, полученными ранее для тока дуги 500 А.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФ № 16-19-10142.

### Список литературы

1. Bugaev A.S., Gushenets V.I., Nikolaev A.G. et al // Tech. Phys. 2000. V. 45. № 9. P. 1135-1140.
2. Ратахин Н.А., Федущак В.Ф., Еффорп А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. Т. 50. № 2. С. 87–92.
3. Artyomov A.P., Zhigalin A.S., Lavrinovich I.V. et al // Instr. Exp. Tech. 2014. V. 57. № 4. P. 461–474.
4. Baksht R.B., Rousskikh A.G., Zhigalin A.S. et al // Phys. Plasmas. 2015. V. 22. 103521.
5. Baksht R.B., Rousskikh A.G., Zhigalin A.S. et al // IEEE Trans. on Plas. Sci. 2013. V. 41. P. 1-5.
6. Rousskikh A.G., Zhigalin A.S., Oreshkin V.I. et al // Phys. Plasmas. 2016. V. 23. 063502.
7. Artyomov A.P., Rousskikh A.G., Fedunin. A.V. et al // Journ. Of Phys.: Conf. Series. 2017. V. 830. 012038.
8. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука, 2000. 424 с.

## INVESTIGATION OF HIGH CURRENT CATHODE PLASMA JET BY RADIOGRAPHIC METHOD

A.P. Artyomov<sup>1</sup>), A.G. Rousskikh<sup>1</sup>), A.S. Zhigalin<sup>1</sup>), S.A. Chaikovskiy<sup>1,2)</sup>, V.I. Oreshkin<sup>1</sup>), A.V. Fedyunin<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., 634055 Tomsk, Russia

<sup>2</sup>)Institute of Electrophysics UD RAS, 106 Amundsen str., 620016 Ekaterinburg, Russia, aap545@gmail.com

The technique of a backlighting pulse radiography of a cathode plasma jet formed by the high current vacuum arc discharge is proposed and demonstrated. A linear mass distributions of the cathode plasma jet over its length for the materials with the different atomic numbers  $Z$  are obtained. The compact pulse radiograph with an X-pinch load synchronized with the main generator forming a vacuum arc discharge was used in experiments. The technique made possible to obtain x-ray image of cathode plasma jet in different time and estimate the plasma ion velocity. The estimations have been showed that the plasma ion velocity is close to the values obtained in Ref. [1].

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ходор Баззал, А.Р. Фадаиян, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

Для установления условий оптимального влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС). Исследованы процессы образования нитрида алюминия при воздействии серий расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав Д16Т в атмосфере воздуха. Показана возможность как увеличения доли ионов алюминия различной зарядности в приповерхностной лазерной плазме в режимах абляции поверхности алюминиевых сплавов расфокусированными сдвоенными лазерными импульсами, так и нанокластеров AlN при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень. Наблюдается очень сильная зависимость скорости образования нитрида алюминия от количества последовательных сдвоенных импульсов. Установлено, что расфокусировка на минус 0.5 мм приводит к увеличению выхода AlN примерно на 10 %, по сравнению со сфокусированными лазерными импульсами. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов. Определены условия влияния параметров лазера и процессов на поверхности и в плазме на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов.

### Введение

В настоящее время одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия (AlN) и керамические материалы на его основе. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств: AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до 260 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) при высоких значениях электрического сопротивления (до 10<sup>14</sup> Ом·см) и т.д. [1].

До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа. Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов. При тепловой активации молекулярного азота — нагревании до 3000 °С, степень диссоциации достигает 0.1 %. Другие методы активации являются неэффективными — КПД процесса не превышает 1-2 %. Таким образом, все это обуславливает поиск специальных условий реакции N<sub>2</sub> или активированного азотного комплекса с металлами и представляет большой практический интерес [1]. В настоящее время для получения AlN в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий начинают применять методы лазерного воздействия на Al в атмосфере активированного азота под давлением [2].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля

концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров AlN для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

### Основная часть

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения.

Динамика развития пробоя отверстий исследовалась методом многоканальной атомно-эмиссионной спектрометрии при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа Д16Т от энергии (20-50 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 100 мм.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 6-12 мкс. С использованием интервала 8 мкс нами проведено исследование процесса образования нанокластеров AlN от энергии импульсов в зависимости от их расфокусировки. Данные проведенных исследований приведены на рисунке 1.

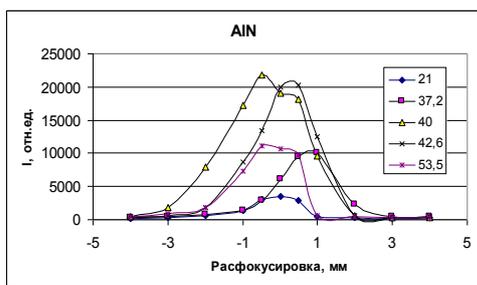


Рис. 1. Зависимость интенсивность полос AIN (508.3 нм), в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов. В рамке - энергия, мДж

Для более детального изучения влияния интервала между импульсами на процессы пробивки нами исследованы спектры для различных энергий накачки и интервалов между импульсами. Результаты обработки спектров представлены на рис. 2.

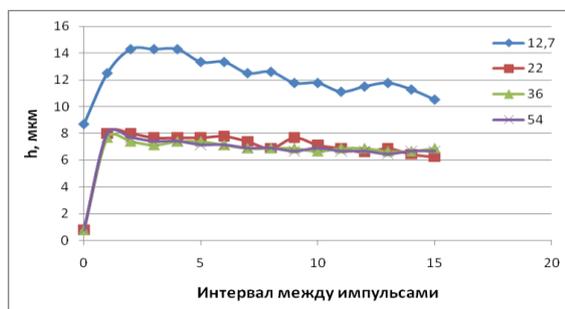


Рис. 2. Зависимость средней скорости пробивки алюминия от интервала времени между сдвоенными импульсами и различных энергий накачки

Эксперименты показали, что при энергии импульсов более 33 мДж число импульсов  $N_n$  практически не зависит от расфокусировки в пределах  $-1.5-0.5$  мм, и толщина испаряемого слоя покрытия также одинакова.

Наличие резкого временного порога скорости абляции указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим — плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние. В этом случае появ-

ление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а с другой, по-видимому, более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

Полученные результаты рассмотрим в рамках модели поверхностного испарения металла, полагая, что практически вся энергия расходуется на абляцию вещества. В таком приближении, согласно [3], толщина испаренного слоя  $h$  (количество вещества) при импульсном воздействии с заданной плотностью мощности  $q$  зависит от длительности воздействия  $t$ . Ее легко оценить, считая, что вся подведенная к материалу мощность идет на испарение вещества:

$$h = V_{и} \cdot t = q \cdot t / L_{и},$$

где  $V_{и}$  — скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ),  $L_{и}$  — удельная теплота испарения вещества ( $\text{Дж}/\text{см}^3$ ),  $q$  — плотность мощности. Расчеты для алюминия дают значения порядка  $8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности в этом случае достигает  $(2-3)T_{\text{кип}}$ . Как следует из приведенного выражения, при постоянстве  $h$ , время воздействия импульса  $t$  на поверхность будет пропорционально уменьшаться с увеличением  $q$ .

Скорость абляции и диаметр микроканала являются величинами, которые зависят нелинейно от глубины канала.

В режиме высоких плотностей мощности наносекундного лазерного излучения вокруг кратера формируются застывшие капли расплавленного материала мишени и бруствер. В силу этого использование наносекундных лазерных импульсов в режиме большой плотности мощности является эффективным методом получения глубоких микроканалов при многоимпульсном лазерном воздействии в одну точку мишени. Такие каналы могут быть различной формы, в зависимости от ряда параметров (например, от режима фокусировки и частоты воздействия или наличия атмосферы), и иметь разную морфологию на дне и стенках, где могут образовываться периодические структуры. Как правило, микроканалы имеют конусообразную (иногда цилиндрическую) форму и проявляют свойства волновода. В литературе приводятся данные о возрастании эффективности взаимодействия лазерного излучения наносекундной длительности ( $q \sim 10^{10} \text{ Вт}/\text{см}^2$ ) в таких каналах в мишени (при аспектном соотношении  $A=2-6$ ), находящейся в воздухе [3]. Это отражается, например, в увеличении интенсивности линий ионов и температуры лазерной плазмы мишени, увеличении концентрации электронов плазмы воздуха в канале в 3-5 раз по сравнению с режимом облучения поверхности мишени.

После окончания воздействия лазерного импульса, для плазмы характерно гидродинамическое расширение, в результате чего над мишенью образуется облако, которое может содержать

микро- и наночастицы мишени (кластеры). Наличие кластеров наблюдается как в случае, если мишень находится в воздухе, так и в случае, если она находится в вакууме. Кластеры формируются в результате инициирования ряда процессов: конденсации в расширяющемся облаке, фазового взрыва, гидродинамического распыления, фото-механических эффектов, отколов. Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров, достаточно запутанна и порой противоречива.

При увеличении глубины кратера, формируемым при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, количество сгенерированных нанокластеров будет увеличиваться. Кроме этого, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. В работе [4] была проведена аналогия разлета и кластеризации аблированного вещества мишени в микроканале со случаем кластеризации газа, проходящего через сопло. В случае формирования глубокого микроканала внутри мишени, взвесь аблированных микро- и наночастиц, может накапливаться внутри этого канала [4].

Генерация кластеров может осуществляться различными методами. Наиболее изученным и распространенным является метод сверхзвукового расширения газа сквозь импульсное сопло диаметром от нескольких микрон до миллиметра. Суть данного метода состоит в том, что при звуковом истечении газа из камеры высокого давления в вакуум, происходит его адиабатическое расширение. В результате, температура резко снижается до 5-10 К, и газ становится перенасыщенным. Вследствие флуктуации плотности возникает спонтанная конденсация, образуются малые кластеры и если их размер больше критического, то начинается их дальнейший рост. Сначала образуется большое число кластеров. В процессе расширения газа, малые кластеры за счет коагуляции объединяются в более крупные. В результате, уменьшается концентрация кластеров в пучке, но увеличивается их размер.

Взаимодействие лазерного излучения с таким облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия (самодефокусировка, фазовая самомодуляция и др.), частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала и количества нанокластеров AlN, что качественно хорошо объясняет результаты, приведенные на рис. 1. При расфокусировке количество нанокластеров увеличивается, особенно сильно для случая отрицательной расфокусировки на 0.5 мм.

### Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и, во-вторых, увеличение вероятности низкопорогового оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости пробивки отверстия, поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала.

### Список литературы

1. Ильин А.П., Поот Л.О. // Вестник науки Сибири. Серия 3. Химия. 2011. № 1. С. 91-96.
2. Tharea R.K., Sharma A.K. // Phys. Stat. Sol. 2005. V. 2. № 2. P. 2079-2082.
3. Вейко В.П., Петров А.А. Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии». Раздел: Введение в лазерные технологии. Санкт-Петербург: ИТМО, 2009.
4. Гарнов С.В., Климентов С.М., Конов В.И., Кононенко Т.В., Даусингер Ф. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 1. С. 45.

## A STUDY INTO THE FORMATION PROCESSES OF ALUMINUM NITRIDE IN THE PLASMA WHEN DURALUMIN ALLOY IS SUBJECTED TO THE EFFECT OF A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR

Bazzal Khoder, A.R. Fadaeian, E.S. Voropay, A.P. Zajogin  
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, zajogin\_an@mail.ru

To find the conditions of an optimum effect of the double laser pulses defocusing on the desired formation of the component and charge composition in the surface laser plasma, it has been studied by the laser spark spectrometry (LSS) method. The formation processes of aluminum nitride under the effect of double laser pulses on duralumin alloy in the air have been investigated. It has been shown that there is a possibility to increase a share of differently charged aluminum ions in the surface laser plasma on ablation of the surface of aluminum alloys by defocused double laser pulses and of AlN nanoclusters, when the target is subjected to the effect of a series of double laser pulses. A very strong relationship between the aluminum-nitride formation rate and the number of the sequential double laser pulses used has been revealed. It has been found that defocusing by – 0.5 mm results in the AlN production increased by about 10% as compared to the use of focused laser pulses. For better understanding of the latent mechanisms of this relationship, we have studied the processes proceeding both at the surface and in the plasma within the formed microchannel when the target was broken through by series of defocused laser pulses. The influence of the laser parameters and of the process conditions on the formation of the particular ionic and molecular composition of the plasma due to the effect of series of double laser pulses has been established.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ФОТОТОКА СУБМИКРОННОГО КНИ-МОП-ТРАНЗИСТОРА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПИКОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.В. Борздов, В.М. Борздов

Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, borzdov@bsu.by

Путем самосогласованного моделирования на основе многочастичного метода Монте-Карло рассчитан отклик фототока в субмикронном КНИ-МОП-транзисторе с длиной канала 100 нм при воздействии лазерного излучения пикосекундной длительности с длиной волны 532 нм и интенсивностью  $2.5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>. Показано, что время затухания фототока составляет приблизительно 3 пс после снятия воздействия излучения для всех рассмотренных значений напряжения на стоке транзистора в диапазоне от 0.05 до 1 В.

## Введение

Кремниевые полупроводниковые структуры и МОП-транзисторы являются перспективными оптоэлектронными приборами с точки зрения их использования в качестве детекторов излучения видимого и инфракрасного диапазонов, фототранзисторов и фотосенсоров [1-4]. При этом повышенный интерес к МОП-транзисторам обусловлен рядом причин, в частности возможностью простой интеграции таких приборов в интегральные схемы и их дальнейшей миниатюризацией, низким энергопотреблением и достаточно высокой чувствительностью при более низком уровне шумов по сравнению с лавинными фотодиодами. Относительно недавно продемонстрировано использование интегральных МОП-транзисторов со структурой “кремний-на-изоляторе” (КНИ-МОП-транзисторов) в качестве детекторов излучения, работающих в режиме счета одиночных фотонов при комнатной температуре [5].

Для исследования рабочих характеристик фотодетекторов и фототранзисторов в течение достаточно длительного времени широко применяется самосогласованное моделирование на основе метода Монте-Карло. Преимуществом использования многочастичного метода Монте-Карло является возможность непосредственного прослеживания траекторий движения носителей заряда в пространстве координат и импульсов при различных условиях, и как следствие расчет соответствующих функций распределения, плотностей заряда и напряженностей электрических полей, а также возможность непосредственного включения и учета различных процессов рассеяния, поглощения и генерации носителей заряда в приборных структурах [6].

## Основная часть

При исследовании рабочих характеристик фотодетекторов и фототранзисторов интерес представляет, в частности, время отклика фототока при воздействии импульса излучения определенной мощности и длительности, поскольку это время определяет быстродействие прибора. В настоящей работе проведено моделирование воздействия короткого импульса лазерного излучения на величину тока в канале субмикронного КНИ-МОП-транзистора. В качестве объекта моделирования рассмотрен КНИ-МОП-транзистор,

сходный по структуре использованному в [5] в качестве однофотонного фотодетектора и аналогичный рассмотренному нами ранее в [7, 8]. Сечение транзистора представлено на рисунке 1. Размеры моделируемых областей следующие: длина канала равна 100 нм, его толщина  $W_c = 50$  нм, толщина подзатворного окисла — 5 нм, толщина скрытого окисла  $W_b = 145$  нм, толщина подложки  $W_{sub} = 200$  нм. Уровень легирования канала акцепторной примесью равен  $10^{21}$  м<sup>-3</sup>. Температура моделирования – 300 К.

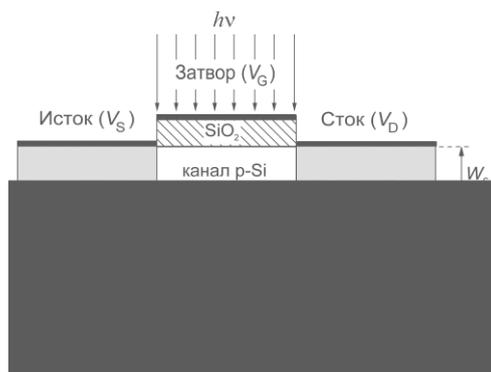


Рис. 1. Структура моделируемого КНИ-МОП-транзистора

Предполагалось, что лазерное излучение с длиной волны 532 нм направлено перпендикулярно плоскости затвора транзистора и охватывает только область канала. Длительность лазерного импульса равна 1 пс.

В качестве приближения мы полагали, что металлизация затвора достаточно тонкая, и ее можно считать прозрачной для используемого излучения. Коэффициент поглощения излучения в Si, а также оценка коэффициентов отражения на границах раздела Si-SiO<sub>2</sub> взяты на основании данных из [9, 10].

Напряжения на затворе  $V_G$  и подложке  $V_{sub}$  равны нулю. Все напряжения подавались относительно истока ( $V_S = 0$ ). Также напряжение на стоке  $V_D$  при проведении расчетов не превышало 1 В, чтобы процессы ударной ионизации в канале транзистора не были существенными и лавинное умножение носителей заряда можно было исключить.

На рисунке 2 приведены зависимости от времени фототока в канале транзистора для не-

скольких значений напряжения на стоке  $V_D$ . Предполагалось, что лазерное излучение включается в момент времени  $t=0$  и в течение 1 пс действует с постоянной интенсивностью  $I=2.5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> [3]. При этом до начала воздействия излучения моделирование проводилось в течение некоторого времени, достаточного для установления стационарного процесса переноса в канале транзистора.

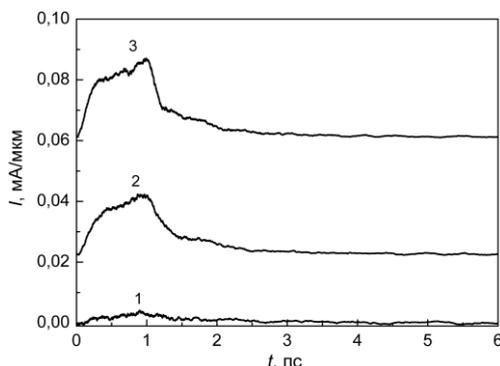


Рис. 2. Отклик фототока на воздействие импульса лазерного излучения при различных напряжениях на стоке транзистора  $V_D$ . Кривая 1 –  $V_D = 0.05$  В, 2 –  $V_D = 0.5$  В, 3 –  $V_D = 1$  В

Как видно из рисунка, можно считать, что после окончания воздействия излучения ( $t > 1$  пс) стационарное значение тока достигается приблизительно через 3 пс для рассмотренных значений напряжения на стоке. Как показали проведенные расчеты, определенный заряд сгенерированных излучением электронов и дырок сохраняется еще в течение нескольких пикосекунд после практически полного спада фототока до темнового значения. Заряд дырок со временем перемещается в направлении истока транзистора, а заряд электронов — в направлении стока. Сохранение заряда сгенерированных носителей в канале в течение некоторого времени после спада фототока до темнового значения наблюдается также и в фотодиодах со структурой “металл-полупроводник-металл” и объясняется эффектом динамического экранирования в электронно-дырочной плазме [6]. В случае КНИ-МОП-транзистора электронный и дырочный газы в канале транзистора имеют тенденцию к пространственному разделению за счет влияния электродов затвора и подложки. При заданных

напряжениях на электродах затвора и подложки наибольшая плотность заряда дырок наблюдается у границы подзатворный диэлектрик – канал, а заряд электронов вытесняется ближе к границе скрытый диэлектрик – канал. Таким образом, наблюдаемая картина соответствует случаю накопления дырок в потенциальной яме вблизи подзатворного окисла, обусловленному распределением электрического поля в канале транзистора [5].

### Заключение

Проведенные расчеты отклика фототока в субмикронном КНИ-МОП-транзисторе с длиной канала 100 нм при воздействии лазерного излучения пикосекундной длительности с длиной волны 532 нм и интенсивностью  $2.5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> показали, что время затухания фототока составляет порядка 3 пс после снятия воздействия излучения для всех рассмотренных значений напряжения на стоке транзистора в диапазоне от 0.05 до 1 В. Также установлено, что в течение нескольких пикосекунд после спада фототока до темнового значения в канале транзистора сохраняется определенный заряд сгенерированных излучением электронов и дырок.

### Список литературы

1. Jain P., Mishra B.K., Phade G. // International Journal of Computer Applications. 2012. V. 51. № 16. P. 50-54.
2. Gautam R., Saxena M., Gupta R. S., and Gupta M. // Journal of Semiconductor Technology and Science. 2013. V. 13. № 5. P. 500-510.
3. Shiri D., Verma A., and Khader M.M. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 133708-1-133708-9.
4. Golam Rabbani M., Sundararajan J.P., Verma A. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2017. V. 32. P. 1-6.
5. Du W., Inokawa H., Satoh H., and Ono A. // Jap. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. P. 06FE01-1-06FE01-4.
6. Mogilestue C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices. Springer, 1993. 334 p.
7. Borzdov A.V., Borzdov V.M., V'yurkov V.V. // Proc. SPIE. 2014. V. 9440. P. 944013-1- 944013-7.
8. Borzdov A.V., Borzdov V.M., Dorozhkin N.N. // Devices and Methods of Measurements. 2016. V. 7. № 2. P. 161-168.
9. Aspnes D.E. and Studna A.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 2. P. 985-1009.
10. Wang H., Liu X., Zhang Z.M. // Int. J. Thermophys. 2013. V. 34. P. 213-225.

## MONTE CARLO SIMULATION OF THE PHOTOCURRENT IN SUBMICRON SOI MOSFET UNDER THE EFFECT OF PICOSECOND LASER RADIATION

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov

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

By means of self-consistent ensemble Monte Carlo method the simulation of the photocurrent response in the submicron SOI MOSFET with 100 nm channel length has been performed. The photocurrent response has been simulated under the effect of 532 nm wavelength picosecond laser radiation pulse with  $2.5 \cdot 10^3$  W/cm<sup>2</sup> power density. It is ascertained that the photocurrent vanishes after approximately 3 ps after the pulse effect for the considered drain biases in the range from 0.05 to 1 V.

## ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$

О.В. Буганов, А.Д. Замковец, А.Н. Понявина, А.Д. Широканов, С.А. Тихомиров  
Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Исследована с фемтосекундным временным разрешением спектрально-временная динамика нестационарного поглощения компонентов наноструктурированных материалов – полученных термическим испарением в вакууме слоистых наноструктур  $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$ , содержащих монослои плазмонных наночастиц  $\text{Ag}$ , контактирующие с диэлектрическими пленками  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  различной толщины – 10, 80 и 150 нм. Изучены особенности проявления быстропротекающих процессов релаксации энергии электронов в оптических спектрах данных наноструктур при их возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами в полосе плазмонного поверхностного резонансного поглощения. Показано, что амплитуда наведенных изменений в дифференциальных спектрах многослойных систем возрастает при увеличении поглощения системы в этой спектральной области. Характеристические времена релаксации наводимых изменений при варьировании толщины разделительных диэлектрических прослоек  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  практически не изменяются и составляют  $\sim 2$  пс.

### Введение

Знание механизмов быстропротекающих процессов в наноструктурах необходимо для решения практических задач, связанных с созданием быстродействующих полностью оптических модулирующих устройств и переключателей.

До недавнего времени динамика релаксации электронных возбуждений в плазмонных наноструктурах изучалась в основном для разреженных коллоидов и нанокмозитов с небольшой объемной концентрацией плазмонных частиц. В этом случае она определяется, главным образом, свойствами отдельных наночастиц и может зависеть как от материала частиц, так и от их размера и формы [1, 2].

Дополнительные возможности управления оптическими характеристиками плазмонных наноструктур могут возникнуть при плотной упаковке и частичном пространственном упорядочении металлических наночастиц [3], когда значимыми становятся эффекты коллективной природы.

В настоящей работе исследуется спектрально-временная динамика нестационарного поглощения многослойных наноструктур  $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$ , содержащих монослои плазмонных наночастиц  $\text{Ag}$ , контактирующие с диэлектрическими пленками  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  различной толщины – 10, 80 и 150 нм.

### Методика эксперимента

Наноструктуры изготавливались термическим испарением в вакууме на установке ВУ-1А. Эксперименты по исследованию динамики электронных возбуждений в наноструктурах  $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$  проводились с использованием фемтосекундного спектрометра по методике «возбуждения-зондирования». Возбуждение проводилось на длине волны 395 нм в области коротковолнового крыла полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) исследуемых наноструктур при различных значениях времени задержки. Длительность импульса составляла  $\sim 140$  фс, энергия импульса – 5 мкДж.

### Обсуждение полученных результатов

Стационарные спектры пропускания исследованных наноструктур приведены на рис. 1. Многослойные образцы  $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4\text{Ag}$  состоят соответственно из 5 монослоев  $\text{Ag}$  и разделительных

прослоек  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  с толщинами  $\sim 10$  нм (1) и  $\sim 80$  нм (2). Система  $(\text{Ag1-Na}_3\text{AlF}_6)^3\text{Ag1}$  представляет собой 4 монослоя  $\text{Ag1}$ , разделенные прослойками  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  толщиной  $\sim 150$  нм (3). Плотнупакованные монослои наночастиц  $\text{Ag}$  и  $\text{Ag1}$  несколько отличаются значениями поверхностной плотности металла (ППМ). В многослойной системе все плазмонные монослои имеют одинаковые конструктивные параметры. Для всех представленных на рис. 1 слоистых наноструктур характерно наличие в видимом диапазоне полосы ППРП, полуширина которой зависит от толщины  $l$  разделительных прослоек  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Максимальная полуширина достигается в образцах с  $l_3 = 150$  нм, минимальная – с  $l_2 = 80$  нм.

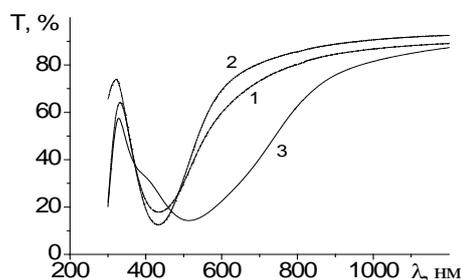
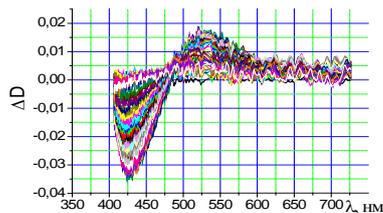


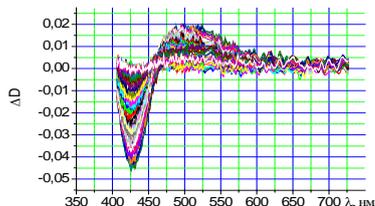
Рис. 1. Спектры пропускания слоистых наноструктур  $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4\text{Ag}$  (1, 2) и  $(\text{Ag1-Na}_3\text{AlF}_6)^3\text{Ag1}$  (3).  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ :  $l \sim 10$  (1),  $\sim 80$  (2) и  $\sim 150$  нм (3).  $\text{Ag}$ : ППМ  $\sim 1.9 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>,  $\eta \sim 0.4$ .  $\text{Ag1}$ : ППМ  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>,  $\eta \sim 0.45$

На рис. 2 представлены дифференциальные спектры поглощения наноструктур  $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4\text{Ag}$  (а, б) и  $(\text{Ag1-Na}_3\text{AlF}_6)^3\text{Ag1}$  (в), полученные при различных значениях времени задержки. Как видно из рис. 2, дифференциальные спектры многослойных наноструктур  $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$ , как и представленные в [4] спектры плотнупакованных монослоев  $\text{Ag}$ , расположенных в тонкопленочной матрице  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , характеризуются наличием наведенного просветления (отрицательная величина  $\Delta D$ ) в спектральной области вблизи максимума полосы ППРП и появлением наведенного поглощения на ее длинноволновом крыле. Это свидетельствует об уширении полосы ППРП и уменьшении интенсивности в ее максимуме в результате воздействия фемтосекунд-

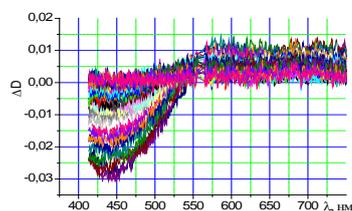
ных им-



а



б



в

Рис. 2. Дифференциальные спектры нестационарного поглощения систем  $(Ag-Na_3AlF_6)^4Ag$  (а, б) и  $(Ag_1-Na_3AlF_6)^3Ag_1$  (в).  $Na_3AlF_6$ : 10 (а), 80 и ~150 нм (в). Ag: ППМ  $\sim 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ ,  $\eta \sim 0.4$ . Ag<sub>1</sub>: ППМ  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ ,  $\eta \sim 0.45$ .  $E_{\text{возб.}} = 5 \text{ мкДж}$

пульсов на образец в полосе ППРП, приводящего к разогреву электронов в металлических наночастицах. При этом максимальные наведенные изменения достигаются в системе с разделительными прослойками  $Na_3AlF_6$  толщиной  $l_2 \sim 80 \text{ нм}$ . Оптические толщины  $Na_3AlF_6$  в этом случае являются четвертьволновыми относительно длины волны максимума полосы ППРП соответствующего монослоя Ag ( $\lambda_{\text{max}} \sim 440 \text{ нм}$ ) и в стационарном спектре такой системы достигается наибольшее поглощение в области проявления наведенного просветления при лазерном воздействии (см. рис. 3, где приведены стационарные спектры поглощения исследованных систем). Поглощение  $A$  вычислялось по формуле  $A = 1 - T - R$ , где  $T$  и  $R$  – пропускание и отражение образца. Спектры отражения записывались при угле падения излучения  $20^\circ$ .

В образце  $(Ag_1-Na_3AlF_6)^3Ag_1$  разделительные диэлектрические прослойки  $Na_3AlF_6$  по оптической толщине близки к полуволновым слоям относительно длины волны максимума полосы ППРП соответствующего монослоя Ag<sub>1</sub> (имеется отстройка порядка 5 % в коротковолновую область от максимума полосы ППРП, о чем свидетельствует небольшой изгиб на коротковолновом крыле спектра пропускания [5,6]). Максимум полосы наведенного просветления для данной системы приходится на область длин волн  $\lambda \sim 435 - 450 \text{ нм}$ .

Нами исследована кинетика зависимости оп-

тической плотности  $\Delta D$  от времени задержки  $\Delta t$ ,

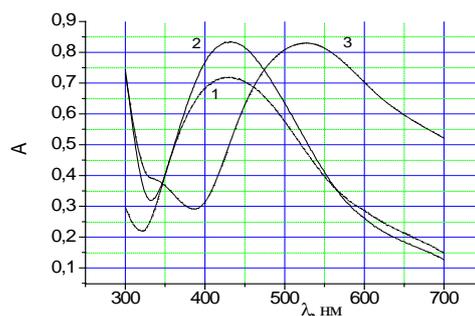


Рис. 3. Стационарные спектры поглощения систем  $(Ag-Na_3AlF_6)^4Ag$  (1-2).  $Na_3AlF_6$ :  $l \sim 10$  (1) и  $\sim 80$  (2) нм. Ag: ППМ  $\sim 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ ,  $\eta \sim 0.4$ ; наноструктуры  $(Ag_1-Na_3AlF_6)^3Ag_1$  (3).  $Na_3AlF_6$ :  $l \sim 150 \text{ нм}$ . Ag<sub>1</sub>: ППМ  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ ,  $\eta \sim 0.45$

измеренная, соответственно, на длине волны максимума полосы наведенного просветления исследованных систем и в области, соответствующей наведенному поглощению данных образцов (см., например, рис. 4).

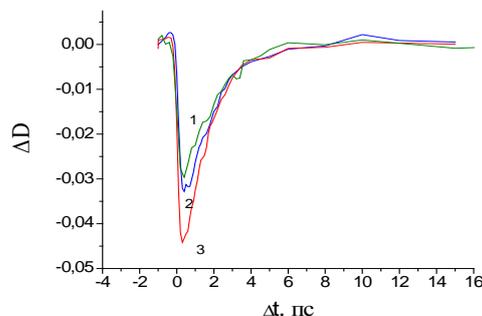


Рис. 4. Кинетика зависимости  $\Delta D$  на длине волны  $\lambda = 428 \text{ нм}$  (1, 3) и  $\lambda = 440 \text{ нм}$  (2) от времени задержки  $\Delta t$  для систем  $(Ag-Na_3AlF_6)^4Ag$  (1, 3) и  $(Ag_1-Na_3AlF_6)^3Ag_1$  (2).  $Na_3AlF_6$ :  $l \sim 10$  (1),  $\sim 80$  (3) и  $\sim 150$  (2) нм

Характеристические времена релаксации для всех произведенных измерений составляют  $\sim 2 \text{ пс}$  и практически не зависят от толщины диэлектрических прослоек. Данные значения близки к полученным в [4] временным параметрам кинетического отклика монослоя Ag с такой же величиной ППМ на импульсное лазерное воздействие. При изготовлении многослойных систем  $Ag-Na_3AlF_6$  использовались такие же технологические режимы, как и в [4]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале энергий возбуждения 5-10 мкДж основное влияние на регистрируемые в пикосекундном диапазоне времена релаксации энергии электронных возбуждений в многослойных системах  $Ag-Na_3AlF_6$  при облучении ультракороткими лазерными импульсами оказывают конструктивные параметры монослоев металлических наночастиц.

На рисунке 5 представлена зависимость амплитуды наведенного просветления при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами от величины стационарного поглощения соответствующей многослойной системы в этом диапазоне. Точка 1 на этом рисунке характеризует па-

параметры наноструктуры  $(\text{Ag}1-\text{Na}_3\text{AlF}_6)^3\text{Ag}1$  на длине волны  $\lambda = 440$  нм, а точки 2 и 3 – параметры наноструктур  $(\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6)^4\text{Ag}$  с толщинами разделительных слоев  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , равными соответственно 10 и 80 нм, на длине волны  $\lambda = 428$  нм. Точка 1' соответствует параметрам наноструктуры  $(\text{Ag}1-\text{Na}_3\text{AlF}_6)^3\text{Ag}1$  на длине волны  $\lambda = 428$  нм.

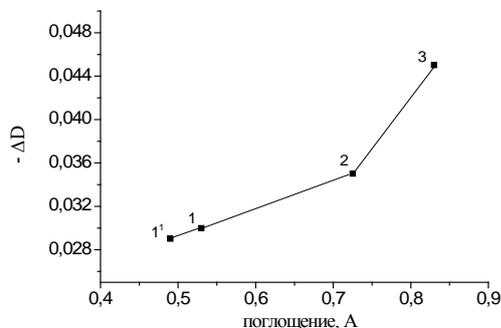


Рис. 5. Зависимость амплитуды максимального наведенного просветления от поглощения многослойной системы  $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в этом диапазоне в стационарном спектре

Как видно из рисунка 5, наибольшая амплитуда оптического отклика в максимуме полосы наведенного просветления при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами в полосе ППРП достигается в системе с четвертьволновыми (относительно длины волны максимума полосы ППРП соответствующего монослоя  $\text{Ag}$ ) оптическими толщинами разделительных прослоек  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Такая система характеризуется наибольшим среди исследованных образцов стационарным поглощением излучения на длине волны максимума наведенного просветления.

В случае, когда оптические толщины разделительных прослоек в фотонно-плазмонной наноструктуре являются полуволновыми относительно длины волны  $\lambda_{\text{max}}$  полосы ППРП, в этой спектральной области одновременно достигаются максимум отражения наноструктуры и минимум пропускания [6]. Соответственно, поглощение такой системы на длинах волн плазмонного резо-

нанса существенно меньше по сравнению с наноструктурой с четвертьволновыми разделительными диэлектрическими слоями, в максимуме полосы ППРП которой одновременно принимают минимальные значения как пропускание, так и отражение [6]. Однако, как показано выше, можно получить достаточно большую величину поглощения фотонно-плазмонной структуры с полуволновыми диэлектрическими прослойками, если использовать для этих целей высокую чувствительность спектрального положения ее полосы отражения к отстройке от  $\lambda_{\text{max}}$ . Такая отстройка даже при использовании меньшего количества плазмонных монослоев в наноструктуре позволяет получить оптический отклик, отнесенный к одному монослою плазмонных частиц, превышающий по амплитуде наблюдаемый в наноструктуре с тонкими ( $l_1 = 10$  нм) разделительными слоями диэлектрика.

### Заключение

Варьируя толщину разделительных диэлектрических прослоек  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в многослойной системе  $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , можно существенно изменять амплитуду оптического отклика такой системы на воздействие фемтосекундными лазерными импульсами при сохранении временных параметров этого отклика.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (грант Ф16В2-003).

### Список литературы

1. Bigot J.Y., *et al.* // Chem. Phys. 2000. V. 251. P. 181.
2. Link S., *et al.* // Annu.Rev.Phys.Chem. 2003. V. 54. P. 331.
3. Буганов О.В., Замковец А.Д., Понявина А.Н. и др. Сб. научн. трудов VIII Междунар. научн. конф. «Лазерная Физика и Оптические Технологии», Беларусь, Минск, 27 - 30 сентября 2010 г. Т. 2. С. 228.
4. Буганов О.В., Замковец А.Д., Понявина А.Н. и др. // ЖПС. 2011. Т. 78. № 5. С. 735.
5. Kachan S.M., Ponyavina A.N. // Proc. SPIE. 2002. V. 470. P. 588.
6. Понявина А.Н., Замковец А.Д., Качан С.М., Сильванович Н.И. // ЖПС. 2003. Т. 70. С. 526.

## DYNAMICS OF THE TRANSIENT ABSORPTION OF MULTILAYER $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ NANOSTRUCTURES

O.V. Bugarov, A.D. Zamkovets, A.N. Ponyavina, A.D. Shirokanov, S.A. Tikhomirov  
B.I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus,  
68 Nezavisimosti ave., 220072 Minsk, Belarus, a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Spectral-temporal dynamics of the transient absorption of nanostructured material components such as the layered  $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  nanostructures made by a thermal evaporation in a vacuum have been studied. The nanostructures contained the  $\text{Ag}$  plasmonic nanoparticles monolayers contacting with dielectric  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  films of the different thickness of 10, 80 and 150 nm. The features of the manifestation of the fast processes of electron energy relaxations at the spectra of these nanostructures under the femtosecond pulsed laser excitation at the band of the surface plasmon resonance of absorption have been studied. It is shown that an amplitude of the changes induced in the differential spectra of the multi-layered systems increases at the increase of absorption of the system in this spectral region. Characteristic times of the induced change relaxation at varying of a thickness of dividing dielectric  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  layers don't practically change and are about 2 ps.

## ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОХШИХ КАПЕЛЬ ПЛАЗМЫ КРОВИ В ДИАГНОСТИКЕ И ЛЕЧЕНИИ ОПУХОЛЕЙ МОЗГА

Ж.И. Булойчик<sup>1)</sup>, А.П. Зажогин<sup>1)</sup>, Г.Т. Маслова<sup>1)</sup>, М.П. Патапович<sup>2)</sup>, М.В. Сергей<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

<sup>2)</sup>Белорусская государственная академия связи,  
ул. П. Бровка 14, Минск, Беларусь, [Masha\\_P@tut.by](mailto:Masha_P@tut.by)

Методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на примере локального анализа интенсивности линий Са в спектрах образцов высушенных капель плазмы крови пациентов с опухолями мозга получены полуколичественные результаты пространственного распределения кальция по поверхности и в слоях высохшей капли. Выявлена корреляция между распределением кальция по поверхности и объему образцов и тяжестью заболевания. Предложенный метод определения пространственного распределения кальция путем оценки интенсивности линии элемента как на поверхности, так и в слоях высохшей капли биологической жидкости является наглядным и достоверным источником информации, оценивающим динамику изменений транспортной способности альбумина в плазме крови пациентов. Это позволит контролировать и степень онкологического заболевания, и результаты лечения. Такие исследования с использованием метода ЛАЭС для анализа высохшей капли биологической жидкости могут быть востребованы для досимптоматической диагностики и профилактики заболевания, для уточнения диагноза, для контроля за ходом восстановления здоровья. Мониторинг содержания белка и кальция в плазме крови вместе с нормализацией иммунного статуса и перекисных процессов способствует индивидуализации схем лечения и поможет оценить восстановление организма больного. Такие исследования являются весьма перспективным направлением и могут быть со временем использованы для поиска маркеров заболеваний и разработки методов выявления наличия патологических процессов на предклинической стадии болезни, что даст возможность искать причину существующего дисбаланса элементов, целенаправленно подбирать препараты или активные добавки, корректировать лечение.

### Введение

В последние десятилетия все большее применение в медицинской диагностике находят методы исследования структур, образованных при кристаллизации солей в биологических жидкостях (плазма крови, спинномозговая жидкость, слюна и т.д.). На практике для диагностики используется метод клиновидной дегидратации биологических жидкостей, разработанный Шатохиной С.Н. и Шабалиным В.Н. [1].

Лечение больных злокачественными опухолями центральной нервной системы – одна из сложных проблем нейроонкологии. Практически хирургическое лечение является единственным жизнеспасающим и увеличивающим выживаемость нейроонкологических больных методом [1-4]. В ряде перспективных клинических исследований также была показана целесообразность лучевой терапии в лечении больных со злокачественными внутримозговыми опухолями [4, 5]. Но при этом большинство авторов отмечают непродолжительность клинического эффекта в большинстве наблюдений [4, 5]. В связи с этим широко используется сочетание лучевого и химиотерапевтического лечения [6-10]. Развитие злокачественной опухоли в организме – опухоленосителе вызывает специфические изменения в составе белков крови, которые характеризуются состоянием выраженного понижения уровня альбумина.

В химиотерапии внутримозговых злокачественных опухолей, как ни при одной другой локализации новообразований, имеют значение пути и методы введения цитостатика [6-10]. При эндолитворном введении цитостатика происходит снижение уровня кальция, одного из важнейших жизненно необходимых элементов, и повышение уровня белка в спинномозговой жидкости. Каль-

ций необходим для нормального сокращения мышц, проведения нервного импульса, выброса гормонов и свертывания крови. Он также способствует регуляции многих ферментов.

Мониторинг уровня кальция и белка в плазме крови позволяет индивидуализировать и корректировать дозу и ритм введения цитостатика адресно для каждого больного.

При высыхании капли биологической жидкости протекает множество разнообразных процессов различной природы от нано- до макроуровня. В частности, происходит перераспределение компонентов: белок накапливается преимущественно по краям капли, в то время как соль распределена по диаметру капли более или менее равномерно [2, 3]. Кристаллы солей выпадают в виде зерен, а также образуют дендриты, а биологическая компонента жидкости создает сложную лепестковую структуру. Этот метод обладает неоспоримыми достоинствами для диагностики различных заболеваний человека на доклинической стадии.

В норме уровень кальция в плазме крови составляет 8.8-10.4 мг/100 г. Около 40 % общего кальция крови связано с протеинами плазмы, в основном с альбумином. Остальные 60 % включают ионизированный кальций плюс комплекс кальция с фосфатом и цитратом. Общий кальций обычно определяется при клиническом лабораторном измерении.

Ионизированный кальций обычно считают равным примерно 50 % общего содержания кальция в плазме. В идеале необходимо определение ионизированного или свободного кальция, так как он является физиологично активной формой в плазме. Однако такое определение вследствие технических трудностей обычно проводится толь-

ко у пациентов с подозрением на значительное нарушение связывания кальция протеинами.

Оценка доли ионизированного и связанного кальция, выявление изменений процессов структурирования белка при патологии является целью настоящей работы.

### Основная часть

Локальное пространственное распределение кальция в высохших каплях плазмы крови экспериментально изучено с использованием лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1 методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) [17]. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность образцов при энергии импульсов излучения 30 мДж (первый и второй импульсы, соответственно) и временном интервале между сдвоенными импульсами 8 мкс.

Каплю плазмы крови (10 мкл) наносили на обезжиренную пластинку из оргстекла, высушивали при комнатной температуре не менее 90 минут. Диаметр высохшей капли около 6 мм. Абляцию осуществляли через 0.6 мм. Размер точки повреждения лазерным лучом примерно 0.10-0.15 мм. По диаметру пробы анализ проводили в 12 точках поверхности, сериями из пяти последовательных сдвоенных импульсов.

В настоящей работе для оценки транспортной функции альбумина, процессов его коацервации приведены результаты определения пространственного распределения кальция по поверхности и слоям в высохших каплях плазмы крови пациентов с диагнозом опухоль головного мозга. На рисунке 1 представлено распределение интенсивности линии Ca II (393.239 нм) в спектрах высохших каплей плазмы крови по поверхности капли (вертикаль) и по слоям. В столбце справа – номер слоя в точке по диаметру капли. Для сравнения приведено пространственное и послойное распределение кальция в высохшей капле плазмы крови здорового человека.

У здорового человека кальций распределен по поверхности высохшей капли только в верхнем слое, в центре оценивается доля ионизированного кальция. В данном случае при равномерной

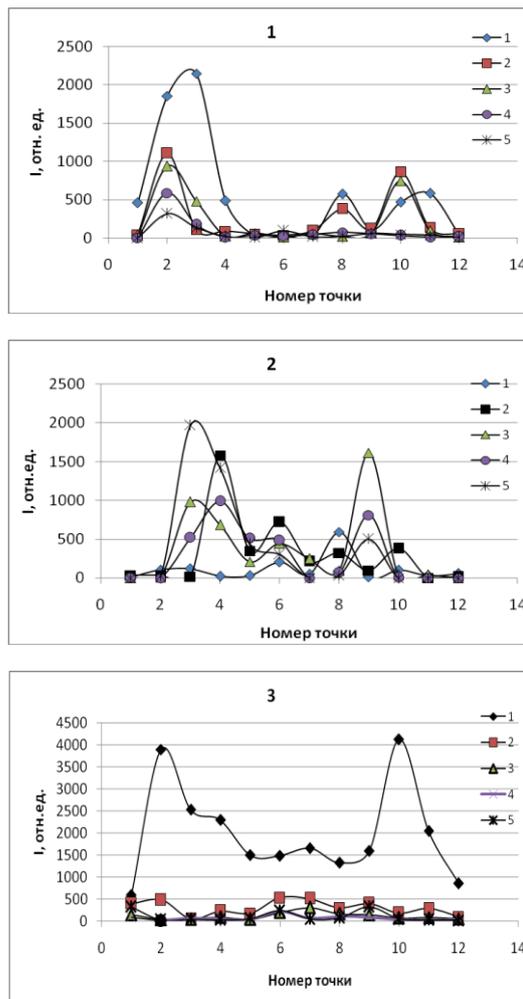


Рис. 1. Интенсивность линии Ca в атомно-эмиссионных спектрах высохших каплей плазмы крови пациентов (1, 2) и здорового человека (3)

диффузии к краям в процессе испарения жидкости обеспечивается максимальная концентрация его в белковом валике.

Сравнение интенсивностей при количественном определении концентрации кальция показывает, что у больных с ОГМ концентрация кальция ниже, чем у здорового человека. Кроме того, из-за хаотичного образования центров коагуляции в высыхающих каплях плазмы крови пациентов наблюдается разброс концентраций как по поверхности, так и слоям. Одним из самых важных факторов является то, что изменение связывающей способности альбумина при патологии приводит к аномальной коагуляции белка и увеличению концентрации кальция в более глубоких слоях, что совершенно аномально для здорового человека.

Из полученных данных следует, что в наиболее критическом состоянии находится пациент 2. У этого пациента самое высокое содержание кальция приходится на нижний, пятый, слой капли. Процесс свертывания белка начинается в самых глубоких слоях сразу с момента начала процесса высыхания капли. Сильно также задействован третий и четвертый слой.

Наименьшие отклонения характерны для пациента 1. Максимальные интенсивности кальция наблюдаются в двух верхних слоях, довольно энергично сформирован краевой белковый валик, что наиболее приближено к распределению интенсивностей в высохшей капле здорового человека. Из историй болезни более 10 пациентов выяснилось, что только этот пациент ограничился биопсией, остальным было проведено хирургическое вмешательство.

Таким образом, отличие локального пространственного распределения кальция в высохшей капле плазмы крови пациентов с ОГМ от здорового человека состоит не только в неравномерном распределении кальция по поверхности капли, но и в повышенном его содержании в более глубоких слоях. Это связано с изменениями структурирования альбумина плазмы крови при наличии патологии.

Различия в величинах интенсивности определяемого макроэлемента как на поверхности, так и в слоях высохшей капли БЖ являются наглядным и достоверным источником информации, позволяющим оценить степень онкологического заболевания.

### Заключение

Предложенный метод определения пространственного распределения кальция путем оценки интенсивности линии элемента как на поверхности, так и в слоях высохшей капли биологической жидкости позволяет наглядно и достоверно оценивать динамику изменений транспортной способности альбумина в плазме крови пациентов.

Это позволит контролировать и степень онкологического заболевания, и результаты лечения. Такие исследования с использованием метода ЛАЭМС для анализа высохшей капли могут быть востребованы для досимптоматической диагностики и профилактики заболевания, для уточнения диагноза, для контроля за ходом восстановления организма.

Мониторинг содержания белка и кальция в плазме крови вместе с нормализацией иммунного статуса и перекисных процессов способствует индивидуализации схем лечения и поможет оценить восстановление организма больного.

### Список литературы

1. Коновалов А.Н., Потапов А.А., Лошаков В.А., Олюшин В.Е., Корниенко В.Н. и др. Стандарты, рекомендации и опции в лечении глиальных опухолей головного мозга. М., 2005.
2. Григоров С.В., Сидоренко Ю.С., Айрапетов К.Г., Атмачиди Д.П., Кавицкий С.Э., Сакур П.Г. Индивидуализация интраккальной химиотерапии больных со злокачественными опухолями ЦНС по динамике концентрации белка и кальция спинномозговой жидкости // Вопросы онкологии. 2005. № 1. С. 18-24.
3. Андреева О.Л. Изменения свойств связывающих центров сывороточного альбумина в оценке состояния организма при патологии: дисс. ... док. биол. наук. – Екатеринбург, 2003. – 226 с.
4. Савков А.В., Сергей М.А., Булойчик Ж.И., Маевичев А.С., Маслова Г.Т., Державец Л.А. Использование морфоструктурного анализа и лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии высохших капель плазмы крови для диагностики рака простаты. Вестн. БГУ. Сер.1. 2016. № 3. С. 51-63.

## LASER ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY OF THE DRIED DROPS OF BLOOD PLASMA IN DIAGNOSTIC AND THERAPY OF BRAIN TUMORS

J.I. Bulovich<sup>1</sup>, A.P. Zajogin<sup>1</sup>, G.T. Maslova<sup>1</sup>, M.P. Patapovich<sup>2</sup>, M.V. Sergei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, zajogin\_an@mail.ru

<sup>2</sup>Belarusian State Academy of Communication, 14 P. Brovki str., Minsk, Belarus, Masha\_P@tut.by

Semiquantitative results on the spatial distribution of calcium over the surface and in depth of the dried drop layers have been obtained by using the laser multichannel atomic-emission spectrometry method and a local analysis of the Ca line intensities in spectra for the samples of dried drops of the blood plasma from the patients with brain tumors. The correlation between the distribution of Ca over the surface or within the sample volume and severity of the disease has been revealed. The proposed approach to determination of the spatial calcium distribution by estimation of the Ca line intensity in the above cases is a vivid and reliable source of information that enables one to follow dynamics of changes in the ability of albumin transport in blood plasma of the patients. This makes it possible to control the grade of tumor and the results of therapy. The proposed approach may be useful for presymptomatic diagnosis and prophylaxis, for the control of rehabilitation process. Monitoring of the albumin and calcium content in blood plasma, together with normalization of the immune status and peroxide processes, offers individualization of the treatment scheme and the possibility to follow the process of the patient's health recovery. The approach looks very promising, and it may be used in search for tumor markers and for the development of the techniques revealing the pathological processes at the preclinical stage of the disease. This enables one to find the cause of the elemental disbalance; to select purposefully the medicinal preparations and effective additives; to adjust the treatment process.

## ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННЫХ ПОТОКОВ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ХОЛЛА

А.В. Васильев<sup>1)</sup>, И.А. Большакова<sup>1)</sup>, М.В. Булавин<sup>2)</sup>, И.С. Васильевский<sup>3)</sup>, Н.И. Каргин<sup>3)</sup>,  
Я.Я. Кость<sup>1)</sup>, Т. Кюеч<sup>4)</sup>, С.А. Куликов<sup>2)</sup>, М.И. Радишевский<sup>1)</sup>, М.Н. Стриханов<sup>3)</sup>, Ф.М. Шурыгин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный университет «Львовская политехника»,  
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина, *inessa@mail.lviv.ua*

<sup>2)</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, *bulavin85@inbox.ru*

<sup>3)</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия, *ivasilevskii@mail.ru*

<sup>4)</sup>University of Wisconsin-Madison, West Johnson St. 702, WI 53715, Madison, USA, *tfkuech@wisc.edu*

Впервые исследовано *in situ* влияние нейтронных потоков высокой интенсивности  $\sim 1.5 \times 10^{17}$  н·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> на параметры сенсоров Холла на основе поликристаллических нанопленок Au и Mo. Чувствительность сенсоров остается стабильной вплоть до флюенса  $\sim 1.2 \times 10^{24}$  н·м<sup>-2</sup>, ее относительное изменение  $\leq 1\%$ . В ходе экспериментов не было достигнуто граничных значений флюенса, при которых происходила бы существенная деградация параметров. Полученные результаты говорят о высокой радиационной стойкости электрофизических параметров нанопленок Au и Mo, что позволяет использовать их в твердотельных измерительных преобразователях для мониторинга квазистационарных магнитных полей в термоядерных реакторах нового поколения типа ITER и DEMO.

### Введение

Сенсоры Холла перспективны для мониторинга квазистационарных магнитных полей в термоядерных реакторах нового поколения типа ITER и DEMO [1]. Проблема при этом состоит в наличии нейтронных потоков высокой интенсивности  $\Phi$  в местах размещения сенсоров, из-за чего они за время жизни реакторов ( $\geq 20$  лет) накапливают высокие флюенсы нейтронов,  $F \approx (1.2 \cdot 10^{20} - 2.4 \cdot 10^{22})$  н·м<sup>-2</sup> в ITER [2] и  $F \approx (3.0 \cdot 10^{22} - 1.2 \cdot 10^{25})$  н·м<sup>-2</sup> в DEMO [3], при которых неприменимы традиционные материалы электроники.

Ранее авторами данной работы впервые была экспериментально продемонстрирована высокая стабильность полупроводниковых наногетероструктур InAs/i-GaAs и InSb/i-GaAs при действии ITER-релевантных потоков нейтронов [4]. Однако деградация свойств таких материалов становится критической при флюенсе  $F \sim 10^{22}$  н·м<sup>-2</sup>, что соответствует всего лишь нижней границе диапазона флюенсов DEMO. Таким образом, задача поиска сенсорных материалов, совместимых с высокими радиационными нагрузками в DEMO, остается актуальной. Одним из путей ее решения может быть использование холловских элементов на основе металлов, для которых характерна более высокая радиационная стойкость.

Цель данной работы – исследование чувствительности сенсоров Холла на основе нанопленок Au и Mo в процессе воздействия на них потоков нейтронов высокой интенсивности до DEMO-релевантных флюенсов.

### Образцы и методика исследования

Чувствительные элементы сенсоров были изготовлены из поликристаллических нанопленок Au и Mo толщиной 50 нм, выращенных на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сапфир) методами электроннолучевого и термического испарения (Au) и магнетронного распыления (Mo). С помощью фотолитографии были изготовлены 4х-выводные сенсоры Холла в виде симметричных крестов с размерами

чувствительного элемента 0.2·0.2 мм<sup>2</sup>. Сопротивление R между противоположными выводами сенсора составляло 2 Ом (Au) и 10 Ом (Mo).

Для изучения динамики воздействия потока нейтронов на сенсоры зависимость их чувствительности от флюенса  $S(F)$  измерялась дистанционно в режиме реального времени (*in situ*). Для этого сенсоры помещались в оснастку из керамики MACOR® вместе с медным соленоидом ( $\varnothing = 10$  мм), создающим тестовое постоянное магнитное поле  $B_t = 15$  мТл. Оснастки располагались в облучательном канале ядерного реактора. Питание сенсоров ( $I = 40$  мА) и соленоида, а также регистрация измерительных сигналов осуществлялась управляющей электроникой, расположенной в зале реактора на расстоянии  $\sim 15$  м от образцов. Сбор, обработку и передачу данных на удаленный сервер осуществляла ЭВМ, удаленная на  $\sim 40$  м от управляющей электроники.

Для металлических сенсоров *in-situ* измерения требуют решения проблемы выделения малого холловского напряжения  $U_H$  из общего выходного сигнала  $U = U_H + U_0$ , где  $U_0 = U$  ( $B = 0$ ) – паразитное остаточное (offset) напряжение. Обычно для металлических сенсоров  $U_0 \gg U_H$  даже в больших полях и, соответственно, выходное напряжение  $U \approx U_0$ . Кроме того, сенсор и измерительная система в условиях реактора генерируют достаточно большие шумы, а длинные линии связи подвержены действию наводок, что дополнительно маскирует малое напряжение  $U_H$ .

Для решения этих проблем измерения выполнялись по методу вращающего тока (spinning-current) [5] в сочетании с периодическим включением тестового поля  $B_t$  и цифровой фильтрацией измеряемого сигнала  $U$ . Это позволяло регистрировать две зависимости,  $U_1(F) = U(F, B = B_t)$  и  $U_2(F) = U(F, B = 0)$ , разность которых дает связь между напряжением Холла и флюенсом  $U_H(F) = U_1(F) - U_2(F)$ , откуда затем рассчитывалась искомая чувствительность в функции флюенса  $S(F)$ .

Сенсоры облучались в реакторе IBR-2 (ОИЯИ, Дубна) в канале № 3 на расстоянии 30 см от замедлителя, где  $\phi \approx 1.5 \cdot 10^{17} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , что сопоставимо с условиями в DEMO [6]. По спектру энергий нейтронов (рис. 1) IBR-2 также близок к условиям в местах размещения сенсоров в ITER [2].

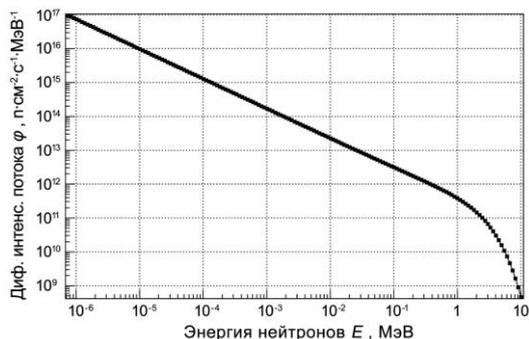


Рис. 1. Спектр нейтронов по энергиям в IBR-2 (канал № 3, расстояние от замедлителя 30 см) [6]

In situ эксперимент проходил на протяжении 8 сеансов работы IBR-2 с 16.05.2016 г. по 27.03.2017 г. Общая длительность облучения составила 1852 часа, а флюенс  $F \approx 1.2 \cdot 10^{24} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Температура образцов была  $T = (130 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  что, также согласуется с условиями в ITER.

### Результаты и их обсуждение

Измеренная зависимость  $S(F)$  показана на рис. 2. Как видно, для всех образцов чувствительность достаточно стабильна вплоть до максимального флюенса  $1.2 \cdot 10^{24} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ . При этом  $S(F)$  носит линейный характер и даже при самых высоких флюенсах не проявляет тенденции сенсоров к деградации: это говорит о возможности продолжения исследований при более высоких  $F$  вплоть до определения граничных флюенсов, при которых еще сохраняется стабильность параметров сенсоров. Из рис. 2 также видно, что при рассматриваемых  $F$  стабильность сенсоров не зависит от метода изготовления пленки.

Слабые отклонения  $S(F)$  от линии  $S = \text{const}$  (рис. 2) можно пояснить влиянием температуры на offset-напряжение  $U_0$ , устранить которое из измеряемого сигнала полностью пока не удается. Возможным способом снижения  $U_0$  является повышение качества пленок путем улучшения однородности по толщине и структуре, а также по-

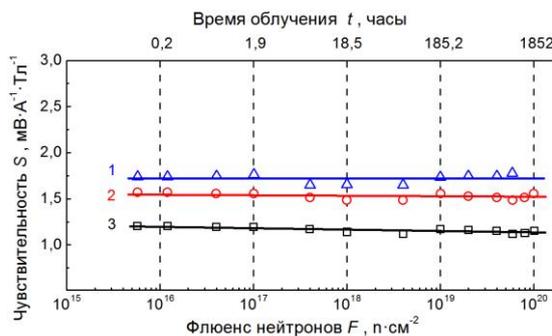


Рис. 2. Зависимость чувствительности  $S$  от флюенса нейтронов  $F$  для сенсоров на основе Mo (1 – магнетронное распыление) и Au (2 – термическое испарение и 3 – электронно-лучевое испарение)

вышение точности литографии при формировании топологии сенсоров. Отдельная задача состоит в разработке управляющей электроники для измерения слабых сигналов металлических сенсоров на фоне шумов и внешних помех.

### Заключение

Таким образом, показано, что поликристаллические нанопленки Au и Mo при действии на них нейтронных потоков высокой интенсивности сохраняют стабильность своих электрофизических характеристик вплоть до DEMO-релевантных нейтронных флюенсов, что позволяет использовать такие материалы в холловских преобразователях, предназначенных для мониторинга квазистационарных магнитных полей термоядерных реакторов нового поколения типа ITER и DEMO.

### Список литературы

1. Orsitto F.P., Villari R., Moro F. et al. // Nucl. Fus. 2016.V. 56, № 2. 026009 (23 pp.).
2. Loughlin M. J. Nuclear environment at magnetic sensor positions // IDM Number ITER\_D\_2F6S7Y v1.2. 2008.
3. Gilbert M. R., Sublet J.-C., Forrest R. A. Handbook of activation, transmutation, and radiation damage properties of the elements simulated using FISPACT-II & TENDL-2014. GB: CCFE. 2015. 696 p.
4. Kargin N., Bolshakova I., Bulavin M. et al. // Book of Abstr. 26th IAEA Fusion Energy Conference (FEC-2016). 2016. PDP-18.
5. Udo A. // Proc. of IEEE Sensors 2004 Third IEEE Int. Conf. 2004. V. 3. P. 1117–1120.
6. Bulavin M., Cheplakov A., Kukhtin V. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2015. V. 343. P. 26–29.

## HIGH-INTENSITY NEUTRON FLUXES INFLUENCE ON METALS-BASED HALL SENSORS SENSITIVITY

Alexander Vasyliiev<sup>1</sup>, Inessa Bolshakova<sup>1</sup>, Maxim Bulavin<sup>2</sup>, Ivan Vasil'evskii<sup>3</sup>, Nikolay Kargin<sup>3</sup>, Yaroslav Kost<sup>1</sup>, Thomas Kuech<sup>4</sup>, Sergey Kulikov<sup>2</sup>, Maxim Radishevskiy<sup>1</sup>, Mikhail Strikhanov<sup>3</sup>, Fedor Shurygin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera str., 79013 Lviv, Ukraine, inessa@mail.lviv.ua

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie str., 141980 Dubna, Russia, bulavin85@inbox.ru

<sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Shosse, 115409 Moscow, Russia, ivasilevskii@mail.ru

<sup>4</sup>University of Wisconsin-Madison, USA, Wisconsin, WI 53715, Madison, West Johnson St., 702, tkuech@wisc.edu

For the first time it was in-situ investigated an influence of neutron fluxes with high intensity  $\sim 1.5 \cdot 10^{17} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  on the parameters of Hall sensors based on Au and Mo polycrystalline nanofilms. Sensors sensitivity stay stable up to fluences  $\sim 1.2 \cdot 10^{24} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ , its relative change  $\leq 1\%$ . During experiments It was not achieved the boundary fluences at which the essential degradation of electro- physical parameters would have taken place. Obtained results demonstrate a high radiation resistance of electrophysical parameters of Au and Mo nanofilms which allows use them in solid-state measurement transducers for the steady-state magnetic fields monitoring in the new generation fusion reactors of ITER and DEMO type.

# МОДЕЛЬ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОГО ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИЕЙ

М.М. Гут, Е.М. Толстопятов

Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси,  
ул. Кирова 32а, Гомель, Беларусь, gutm@mail.ru, etolstopy@mail.ru

Выход волокнистой фракции при лазерной абляции политетрафторэтилена (ПТФЭ), предварительно обработанного ионизирующим излучением, характеризуется немонотонной зависимостью от дозы облучения. Предложена схема термохимических процессов в зоне воздействия лазерного луча на ПТФЭ с участием кислорода и тетрафторэтилена (ТФЭ), качественно объясняющая особенности дозовой зависимости интенсивности волокнообразования при лазерной абляции  $\gamma$ -облученного ПТФЭ.

## Введение

В начале 80-х годов прошлого века был обнаружен эффект образования волокон ПТФЭ при действии ИК-излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на блочный ПТФЭ в вакууме [1]. Волокна вытягиваются из расплава ПТФЭ потоком газообразного ТФЭ, образующегося в результате лазерного разложения ПТФЭ. На основе этого эффекта в ИММС НАН Беларуси была разработана технология лазерной переработки ПТФЭ в волокнисто-пористые материалы [2], которые нашли применение в технике в виде фильтров специального назначения. С целью совершенствования данной технологии изучалось влияние на выход волокон температуры предварительного нагрева блока ПТФЭ, давления газов в вакуумной камере, а также дозы предварительного  $\gamma$ -облучения образцов ПТФЭ, которые затем подвергались лазерной абляции.

## Основная часть

В результате экспериментов по определению выхода волокон при лазерной абляции ПТФЭ в зависимости от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения образцов блочного ПТФЭ была получена кривая, изображенная на рисунке 1.

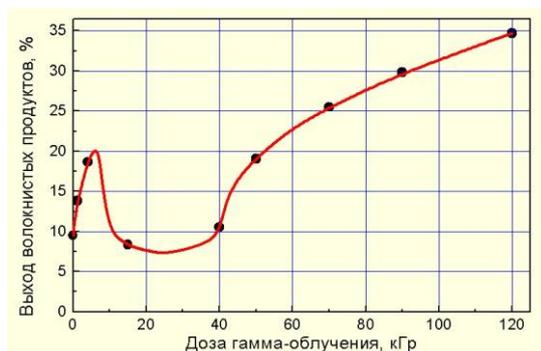


Рис. 1. График зависимости выхода волокнистых продуктов при лазерной абляции ПТФЭ от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения

Увеличение выхода волокон с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения в области больших доз объясняется тем, что при  $\gamma$ -облучении ПТФЭ происходят разрывы С-С-связей в макромолекулах. Это приводит к укорачиванию цепей макромолекул, увеличению их подвижности в расплаве, уменьшению вязкости расплава ПТФЭ при сопостави-

мых температурах и облегчает газодинамическую вытяжку волокон из расплава. Однако наличие минимума и максимума на кривой в области малых доз  $\gamma$ -облучения требует дополнительного объяснения.

В работе [3] приведен график зависимости вязкости расплава ПТФЭ при  $350^\circ\text{C}$  от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения, изображенный на рисунке 2.

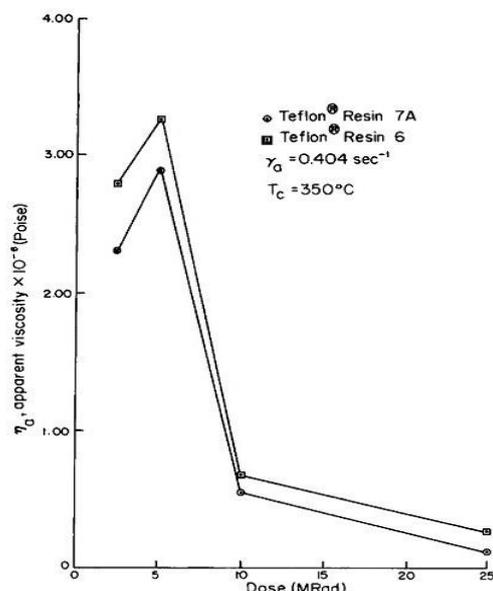


Рис. 2. График зависимости вязкости расплава ПТФЭ при  $350^\circ\text{C}$  от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения [3]

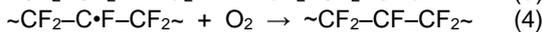
Сравнивая вид графиков на рисунках 1 и 2, можно отметить, что минимуму выхода волокон на рис. 1 примерно соответствует максимум вязкости на рис. 2, а уменьшению вязкости расплава ПТФЭ с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения соответствует рост выхода волокон при лазерной абляции  $\gamma$ -облученного ПТФЭ. Наличие максимума вязкости расплава ПТФЭ авторы работы [3] объяснили возможным сшиванием цепей ПТФЭ при малых дозах  $\gamma$ -облучения, однако, не показали, за счет чего может происходить такая сшивка. Как показано ранее в работе [4], выход волокон при лазерной абляции предварительно облученного ПТФЭ изменяется антибатно по отношению к обнаруженному в работе [3] характеру изменения

вязкости расплава  $\gamma$ -облученного ПТФЭ.

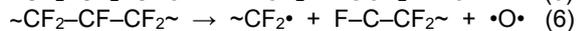
Чтобы объяснить экстремумы на кривой рис. 1, необходимо учесть, что блочный ПТФЭ не является абсолютно однородным материалом. Еще на стадии синтеза порошка ПТФЭ в него под высоким давлением диффундирует некоторое количество ТФЭ. Для получения блочного ПТФЭ порошок прессуют, при этом невозможно удалить весь воздух между частицами порошка. При спекании спрессованного блока ПТФЭ при 380°C происходит термическое разложение незначительного количества ПТФЭ с выделением дополнительного количества ТФЭ. После спекания блока ПТФЭ в него медленно диффундирует воздух. Таким образом, в блочном ПТФЭ перед  $\gamma$ -облучением присутствует некоторое количество газообразного кислорода и ТФЭ. При  $\gamma$ -облучении ПТФЭ происходят разрывы связей С-С и С-Ф с образованием первичных (1) и вторичных (2) макрорадикалов, причем вторичных радикалов образуется примерно в 10 раз больше, чем первичных:



Имеющийся в ПТФЭ кислород активно реагирует с образовавшимися макрорадикалами с образованием перекисных радикалов:



При нагревании, в том числе при лазерной абляции, происходит распад этих перекисных радикалов:



Таким образом, наличие кислорода приводит к интенсивному распаду цепей макромолекул ПТФЭ при  $\gamma$ -облучении в результате протекания реакций (2), (4) и (6). Это приводит к уменьшению молекулярной массы ПТФЭ и уменьшению вязкости его расплава, что дает увеличение выхода волокон при последующей лазерной абляции и обуславливает появление максимума на кривой зависимости выхода волокнистых продуктов при лазерной абляции ПТФЭ от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения в момент полного расходования имевшегося кислорода. Увеличение количества кислорода в блоке ПТФЭ будет приводить к увеличению высоты максимума и смещению его в область более высоких доз.

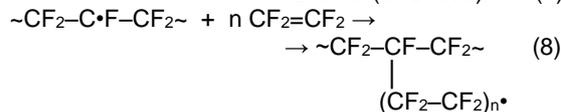
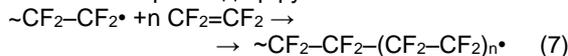
## MODEL OF THERMOCHEMICAL PROCESSES OF LASER ABLATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE PRELIMINARY TREATED WITH IONIZING RADIATION

M. Gut, E. Tolstopyatov

V.A. Belyi Metal Polymer Research Institute of NASB,  
32a Kirov str., Gomel, Belarus, gutm@mail.ru, etolstopy@mail.ru

The output of fiber fraction at laser ablation of polytetrafluoroethylene (PTFE) preliminary treated with ionizing radiation is characterized by non-monotone dependence on dose of irradiation. The set of thermochemical reactions involving oxygen and tetrafluoroethylene (TFE) is proposed for explanation of the features of dose dependence of fiberization intensity at laser ablation of  $\gamma$ -irradiated PTFE.

При увеличении дозы поглощения  $\gamma$ -излучения происходит израсходование имевшегося в блоке ПТФЭ кислорода в ходе вышеуказанных реакций и далее с макрорадикалами начинает реагировать имеющийся ТФЭ, который ранее не мог конкурировать с кислородом из-за существенно меньшей скорости диффузии:



При прививке боковых цепей по реакции (8) происходит увеличение средней молекулярной массы ПТФЭ, что уменьшает подвижность макромолекул и увеличивает вязкость расплава. Это ухудшает условия вытяжки волокон при лазерной абляции и точке минимума выхода волокон на кривой рис. 1 соответствует почти полное израсходование ТФЭ, имевшегося в блоке ПТФЭ, на реакции (7) и (8).

### Заключение

Наличие максимума на кривой зависимости выхода волокон при лазерной абляции ПТФЭ от дозы предварительного  $\gamma$ -излучения обусловлено интенсивным разрывом цепей макромолекул ПТФЭ за счет реакций с участием кислорода, имеющегося в небольшом количестве в блоке ПТФЭ. Наличие минимума на этой кривой является следствием прививочной полимеризации газообразного ТФЭ, также имеющегося в блоке ПТФЭ.

### Список литературы

1. Красовский А.М., Толстопятов Е.М, Белый В.А. О механизме деструкции политетрафторэтилена под действием излучения СО2-лазера. // Докл. АН БССР. 1984. № 2. С. 1100-1103.
2. Иванов Л.Ф. Физика и технология лазерной переработки политетрафторэтилена в волокнисто-пористые материалы. // Дис. канд. техн. наук. Гомель, 1998. 136 с.
3. Fisher W.K., Corelli J.C. Effect of Ionizing Radiation on the Chemical Composition, Crystalline Content and Structure, and Flow Properties of Polytetrafluoroethylene // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465-2493.
4. Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Рахманов С.К., Васильков А.Ю., Никитин Л.Н. Образование ультрадисперсных микроагрегатов при лазерной абляции полимеров // Перспективные материалы. 2012. № 1. С. 77-86.

## ОСОБЕННОСТИ ИОННО-ПУЧКОВЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин

Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина,  
пр. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия, [stepan.fti@mail.ru](mailto:stepan.fti@mail.ru),  
[a.v.kruzhlov@urfu.ru](mailto:a.v.kruzhlov@urfu.ru), [neshov@mail.ru](mailto:neshov@mail.ru), [ryaboukhin@mail.ru](mailto:ryaboukhin@mail.ru)

В работе представлены результаты изучения деградации полиэтилентерефталата (ПЭТФ) под действием ускоренных ионов гелия. Отмечено уменьшение содержания элементов, входящих в состав ПЭТФ, исследована дозовая зависимость данного процесса. Модификация ПЭТФ приводит к изменению тормозных способностей полимера, что необходимо учитывать при его использовании в радиационно-технологических процессах.

### Введение

Благодаря широкому спектру полезных свойств ПЭТФ находит разнообразное применение и занимает пятое место в мире (6.5 %) от объема потребления полимерных материалов. Наибольшее применение находит в текстильной промышленности и в качестве ПЭТФ-тары для упаковки пищевых продуктов, парфюмерии, бытовой химии и т.п. Уникальные химические, механические, электротехнические свойства позволяют использовать ПЭТФ в машиностроении для изготовления различного рода деталей машин, цепных и ременных приводов, изоляторов и т.п. Устойчивость к радиационному воздействию некоторых типов ионизирующих излучений (ИИ) позволила широкое использование ПЭТФ в атомных и космических технологиях.

Многokратно было показано [1], что радиационные нарушения, создаваемые пучками ионов в процессе анализа металлов и полупроводников, не приводят к изменению элементного состава. Однако характер воздействия ИИ на полимеры в корне отличается. Прежде всего, в полимере изменяются химические связи за счет разрыва или сшивки молекулярных цепей. Разрыв связей приводит к образованию газов в объеме полимера, которые диффундируют к поверхности и покидают его, приводя к существенным изменениям в элементном составе.

Ионно-пучковые методы анализа состава и структуры приповерхностных слоев твердых тел, основанные на регистрации тяжелых заряженных частиц, рассеянных от исследуемого материала, зарекомендовали себя как высокоинформативные экспрессные методы, чувствительные, в том числе, и к легким элементам. В данной работе нами были использованы ионно-пучковые методы с целью исследования изменения элементного состава ПЭТФ при облучении ионами гелия МэВ-энергий в широком диапазоне флюенсов.

### Методика исследований

В работе использовали образцы полиэтилентерефталата ( $C_{10}H_8O_4$ ), представляющие собой пленки толщиной 2.5 мкм фирмы Somar Int. и лавсан толщиной 10 мкм Владимирского завода полимерных пленок. Облучение ионами гелия и элементный анализ проводили на циклотроне Р-7М УрФУ. Поскольку на легких элементах, составляющих ПЭТФ, рассеяние ионов гелия МэВ-энергий не является резерфордовским, нами

был проведен анализ выбора энергии анализирующего пучка, которая обеспечивала бы примерно одинаковую чувствительность по кислороду по глубине анализа. На рис. 1 представлена зависимость сечения рассеяния ионов гелия на углероде и кислороде для угла рассеяния  $170^\circ$  [2, 3]. Очевидно, что этому условию удовлетворяет энергетический диапазон ниже 2.95 МэВ.

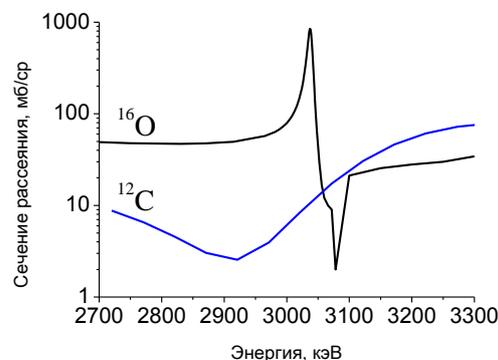


Рис. 1. Зависимость сечения рассеяния ионов  $He^+$  от энергии для углерода и кислорода

Облучение и анализ проводили при комнатной температуре в вакуумной камере при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Поперечное сечение пучка ионов составляло  $2 \text{ мм}^2$ , ток - 50 нА. Мониторинг осуществлялся системой периодического отбора части пучка, синхронизированной с циклом ускорения ионов [4]. Градуировку системы мониторинга проводили с использованием цилиндра Фарадея. Для одновременного создания необходимой степени радиационной деструкции ПЭТФ и измерения *in situ* изменения стехиометрии ПЭТФ нами использованы метод ядерного обратного рассеяния и ядер отдачи, реализованный в геометрии «на пролет». Рассеянные ионы регистрировались на угле  $170^\circ$  спектрометрическим трактом, включающим кремниевые поверхностно-барьерные детекторы, усилитель-анализатор импульсов. Протоны отдачи регистрировались на угле  $30^\circ$ . В этом случае на детектор устанавливался поглотитель первичных частиц – лавсановая пленка толщиной 20 мкм (пробег ионов гелия используемых энергий в лавсане составляет 14 мкм). Для расширения диапазона флюенса ионов и обеспечения возможности исследования начальных стадий воздействия пучка было изготовлено вращающееся (со скоростью 60 об/мин) мишенное устройство, на которое закреплялся

образец ПЭТФ диаметром 100 мм. В результате площадь облучения на вращающейся мишени составляла до 5 см<sup>2</sup>. Этот технический прием позволил регистрировать воздействие пучка ионов при флюенсах от  $5 \cdot 10^{10}$  до  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и впервые исследовать радиационные нарушения в ПЭТФ в низкодозовом интервале  $10^{11}$ - $10^{13}$  см<sup>-2</sup>.

Обработка энергетических спектров обратного рассеяния ионов и ядер отдачи с целью получения информации об элементном составе образца проводилась с помощью программы SIMNRA [5].

### Результаты и их обсуждение

При облучении ПЭТФ ионами гелия при флюенсе порядка  $10^{11}$  см<sup>-2</sup> уже появляется характерная желтизна, что связано с образованием структуры с большим числом сопряженных кратных связей [6]. С увеличением флюенса образец темнеет и при  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> практически полностью графитизируется. Все это приводит к возникновению сильных механических напряжений, значительной усадке пленки, растрескиванию и ломке образца ПЭТФ.

На рис. 2 приведены энергетические спектры выхода протонов отдачи исходного ПЭТФ и облученного флюенсом  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Сдвиг графика вправо и сужение пика энергетического распределения свидетельствуют об уменьшении толщины пленки, подвергнутой радиационному воздействию, почти в 2 раза (при начальной толщине 2.5 мкм).

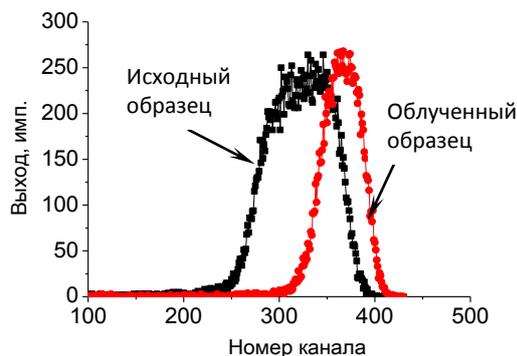


Рис. 2. Выход ядер отдачи от необлученного образца и облученного флюенсом  $1.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>

На рис. 3 приведены спектры обратного рассеяния ионов гелия от полиэтилентерефталатной пленки толщиной 10 мкм. Из рисунка видно, что выход частиц, рассеянных углеродом и кислородом, а, следовательно, и содержание этих элементов в облученном образце значительно уменьшилось (спектры измерены при одном и том же значении флюенса анализирующего пучка).

На рис. 4 приведено содержание компонентов ПЭТФ в зависимости от флюенса облучения. Очевидной является общая закономерность уменьшения содержания элементов с ростом флюенса ионов гелия. При этом убыль кислорода происходит значительно интенсивнее и в области флюенса порядка  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> прекращается. Убыль углерода и водорода замедляется при флюенсе порядка  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, что так же, как и в случае с кислородом, может свидетельствовать

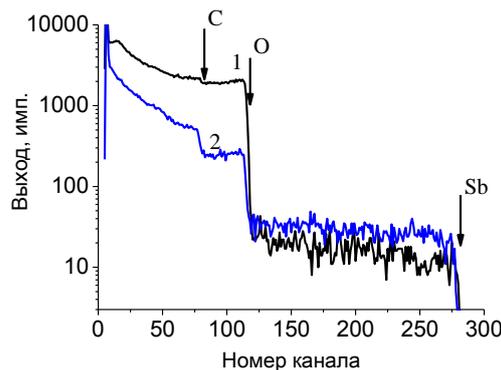


Рис. 3. Спектры ОР от лавсана: 1 – исходный образец; после облучения: 2 –  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>

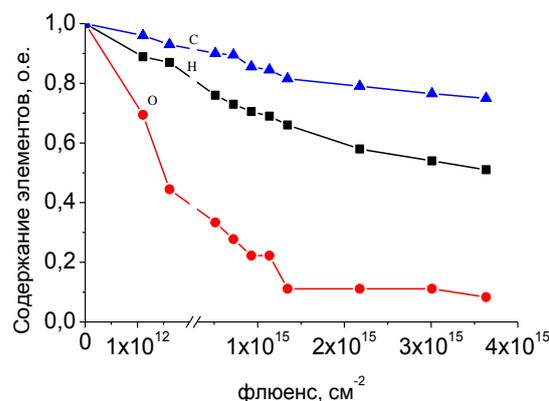


Рис. 4. Содержание элементов в долях в облученном образце

об определенной стабилизации содержания данных элементов в составе ПЭТФ.

Схожие исследования при энергии ионов гелия 3.7 МэВ были проведены в работе [7], но с начальным флюенсом  $7 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Потери водорода, углерода и кислорода определены на уровнях 45, 15 и 85%. Наши исследования показали, что уменьшение содержания водорода, углерода и кислорода составило 48, 17 и 89% соответственно.

Таким образом, существенной особенностью использования ПЭТФ в радиационных полях является тот факт, что тормозная способность материала, в силу изменения стехиометрического состава под действием излучения, является непостоянной величиной.

Данная ситуация хорошо иллюстрируется спектрами обратного рассеяния от ПЭТФ, представленными на рис. 3. В области 120-275 каналов нами были зарегистрированы частицы, рассеянные тяжелой примесью. По кинематическому фактору край спектра соответствует сурьме (Sb), остаточное количество которой содержится в ПЭТФ после использования наиболее дешевого катализатора SbO<sub>3</sub> при синтезе полимера. По спектрам ОР нами оценено содержание примеси, составившее  $0.59 \cdot 10^{-4}$  ат.%. При исследовании этих же образцов методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой содержание Sb составило  $0.39 \cdot 10^{-4}$  ат.%. Из спектров видно, что соотношение выходов

рассеянных частиц от элементов, образующих ПЭТФ и примеси тяжелого металла, существенно изменяются для исходного и облученного образцов. За счет существенного уменьшения содержания основных компонент ПЭТФ (О, С, Н) выход частиц, рассеянных сурьмой увеличивается практически в два раза, что будет свидетельствовать об увеличении содержания примеси в облученных образцах, если анализировать стехиометрический состав элементов, обнаруженных в образце ПЭТФ по спектрам ОР, в процентном соотношении. Сурьма не образует летучих соединений с компонентами ПЭТФ и количество атомов тяжелой примеси практически не изменяется при облучении ионами гелия, однако за счет деградации ПЭТФ, в процентном соотношении содержание примеси существенно возрастает для облученных образцов.

Изменение стехиометрии ПЭТФ, как было сказано нами выше, будет приводить и к изменению тормозной способности вновь формирующегося материала под действием излучения. Этот факт необходимо учитывать при моделировании содержания элементов с использованием методов ОР для исследования таких материалов, т.к. значение тормозных способностей входят в конечные уравнения для концентрации того или иного элемента, восстанавливаемой по спектру ОР.

### Заключение

В работе исследовано изменение стехиометрического состава пленок ПЭТФ под действием ионов гелия с энергией 2.95 МэВ. Показано, что под действием ионов гелия уже на начальных стадиях облучения ПЭТФ подвергается деструкции. Даны количественные характеристики процессов деградации полимера при облучении тяжелыми заряженными частицами.

Уменьшение концентрации элементов, входящих в состав ПЭТФ и формирование новой стехиометрии приводят к существенному отличию характера изменения ионизационных потерь в зависимости от энергии частицы в сравнении с ситуацией взаимодействия ионов с первоначальным стехиометрическим составом полимера.

На примере сурьмы, входящей в состав ПЭТФ, показано влияние деградации полимера на изменение содержания тяжелой примеси за счет убыли основных компонент.

### Список литературы

1. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Университетское. 1987. 256 с.
2. Leavitt J.A., Stoss Jr.P., Oder J.G. Cross-section for 170,5 backscattering of 4He from carbon for 4He energies between 1.6 and 5.0 MeV // Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. 1989. V. 40/41. P. 776-779.
3. Leavitt J.A., Oder J.G., Lin Z. Cross-section for 170.5 backscattering of 4He from oxygen for 4He energies between 1.8 and 5.0 MeV // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. 1990. V. 44. P. 260-265.
4. <http://home.rzg.mpg.de/~mam/>
5. 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. №5. С. 149-165.
6. Свиридов Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы/ Д.В.Свиридов// Успехи химии. 2001. Т. 4. № 71. С. 363-374.
7. Abdesselam J.P., Stoquert M., Djebara C., Cerruti A.C., Chami P. Montgomery Stoichiometry evolution of polyethylene terephthalate under 3.7 MeV He+ irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. V. 269. № 2. P. 140-144.

## SPECIELITIES OF POLYETHELENTEREPHTALATE ION-BEAM ANALYZING

S.S. Zyryanov, A.V. Kruzhalov, F.G. Neshov, O.V. Ryaboukhin  
 Ural federal university, 19 Mira ave., 620002 Ekaterinburg, Russia,  
 stepan.fti@mail.ru, a.v.kruzhalov@urfu.ru, neshov@mail.ru, ryaboukhin@mail.ru

The features of polyethylene terephthalate degradation by using standard Rutherford and nuclear backscattering technique were studied. Under the action of He+ ions the decreasing of H, C, and O concentration is observed. Modification of stoichiometry is lead to polymer stopping power changing that is required to be taking in account in concentration determining by using backscattering methods.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛАЗЕРНУЮ АБЛЯЦИЮ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Л.А. Калинин<sup>1)</sup>, П.Н. Гракович<sup>1)</sup>, С.Р. Аллаяров<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь, K1an@list.ru

<sup>2)</sup>Институт проблем химической физики РАН, 14232 Черноголовка, Московская обл., Россия, sadush@icp.ac.ru

Изучено влияние гамма-радиации на лазерную абляцию поливинилиденфторида. Определены основные характеристики материала, унесенного из зоны абляции, в зависимости от дозы предварительного облучения. Полученные экспериментальные результаты позволяют дополнить существующую модель лазерной абляции полимера.

### Введение

В последние годы интерес к абляции полимеров лазерным излучением возрос, что стимулировано наметившимися перспективами практического использования этого метода и получаемых полимерных продуктов. Накопленные результаты позволяют углубить научные представления о физико- и термохимических процессах, протекающих при воздействии излучений на полимеры, а также об общих механизмах деструкции полимеров [1].

### Основная часть

Цель данной работы: исследование процесса лазерной абляции поливинилиденфторида (ПВДФ), предварительно модифицированного гамма-радиацией на воздухе, под действием излучения непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера в вакууме.

В качестве объектов исследования использовали серийно выпускаемые фторопласты марки Ф-2, модифицированного разными дозами гамма-радиации, что приводило к образованию значительного количества шивок и непредельных связей.

Протекание процесса лазерной абляции сравнивали по нескольким параметрам: время латентного периода (интервал времени от начала облучения, до появления потока продуктов абляции), образование газообразных продуктов, образование углеродного материала в кратере абляции, форма и размер частиц, уносимых из кратера абляции, скорость разрушения материала.

Лазерное облучение проводили с использованием непрерывного многомодового CO<sub>2</sub>-лазера мощностью 40 Вт и модернизированной камеры ВУП-4М.

Определение скорости разрушения материала производили гравиметрическим методом, исследование продуктов абляции - при помощи Фурье ИК-спектрометра и электронной микроскопии.

Предварительные исследования показали, что во время лазерной абляции ПВДФ образуется три фракции веществ: летучие низкомолекулярные продукты, конденсируемые продукты и кластеры (капли расплава полимера) микронного размера. Покрытия формировались из группы конденсируемых продуктов и капель расплава. Конденсируемая фракция состоит из относительно длинных осколков цепи макромолекул ПВДФ, летучих при температурах, образующихся в кратере абляции.

В месте падения лазерного луча полимер светится, т.е. температуры заведомо превышают 1000 К. За счет так называемой «химической неравновесности» происходит унос осколков макромолекул бирадикального типа, в целом имеющих химическое строение, близкое к исходному полимеру [2]. Конденсируясь на холодной подложке (около 300 К), такие низкомолекулярные осколки макроцепи соединяются друг с другом с образованием полимера, близкого к исходному ПВДФ (рис. 1).

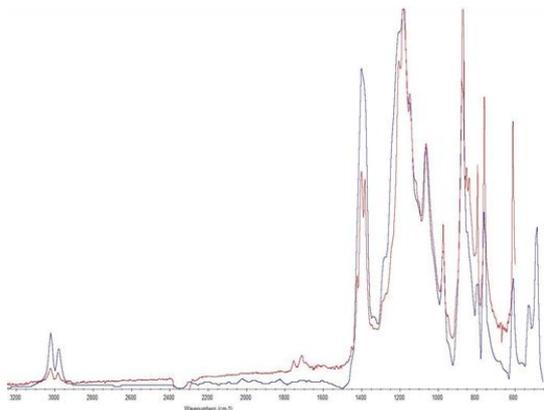


Рис. 1. Сравнение ИК-спектра исходного ПВДФ и продуктов абляции

Одновременно с формированием покрытия по механизму полимеризации конденсируемой фракции, на подложку осаждается поток капель расплава полимера, состоящий из агрегатных частиц диаметром от нескольких единиц до нескольких сотен микрон (рис. 2). Капли правильной шарообразной формы имеют гладкую поверхность, что говорит о их происхождении из перегретого расплава полимера.

Подвижность осколков макромолекул по подложке обеспечивает формирование структур дендритного типа, подобных древовидным кораллам. Типичный размер образований - 1 мкм. Таким образом, покрытие образовалось при протекании 2-х параллельных процессов: образование дендритовидного покрытия конденсацией из газовой фазы и осаждением капель расплава полимера (рис. 3).

Таким образом, продуктами лазерной абляции ПВДФ являются крупные капли расплава и газообразные продукты, представляющие собой крупные осколки молекул.

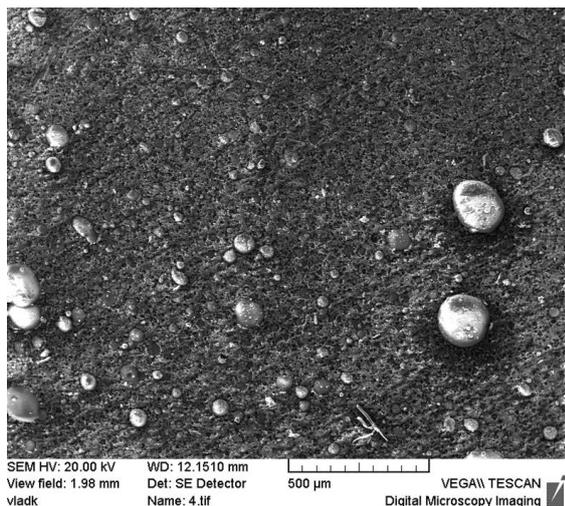


Рис. 2. Сферические продукты абляции ПВДФ

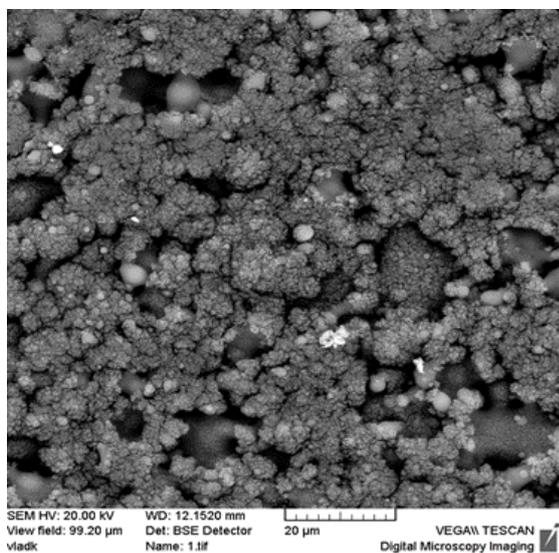


Рис. 3. РЭМ фотографии покрытия, полученного из ПВДФ

Проведенные исследования показали, что изменение дозы гамма-радиации значительно изменяет общую картину процесса лазерной абляции (табл. 1).

Так, с увеличением дозы гамма-радиации скорость абляции уменьшается, что можно объяснить образованием значительного количества углерода в зоне абляции и экранировании подлежащих слоев полимера углеродом.

Таблица. 1. Зависимость скорости абляции от предварительной дозы  $\gamma$ -облучения

Доза облучения, Мрад	Время облучения, с	Скорость абляции, мг/с
0	30	6.7
1	30	6.2
3.5	30	4.3
20	30	3.3
350	30	5.3

Облучение ПВДФ  $\gamma$ -излучением приводит к

сшивке макромолекул с образованием пространственной 3-мерной структуры [3]. Облучение лазером такого полимера приводит к снижению скорости абляции, хорошо коррелирующему с увеличением поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения (рис. 4).

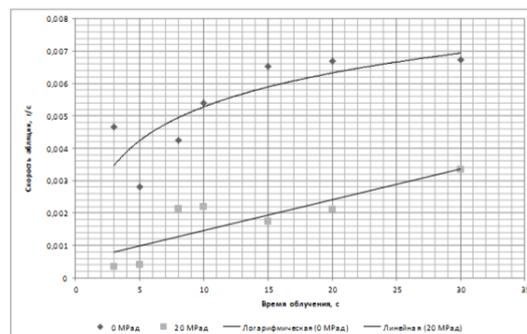


Рис. 4. Сравнение скорости абляции облученного (20 мрад) и необлученного образцов

По сравнению с необлученным образцом существенно уменьшается количество капель. Покрытие, сформированное из конденсируемой фракции, сохраняет свою дендритную структуру, но выглядит более сплошным (рис. 5).

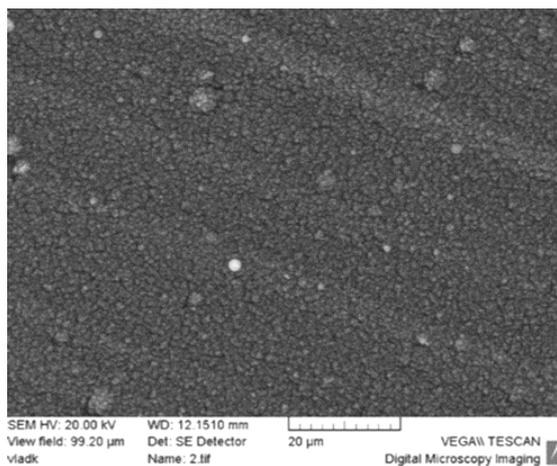


Рис. 5. РЭМ фотографии покрытия, полученного из радиационно-модифицированного ПВДФ

Можно предположить, что образование сшивок в процессе предварительного  $\gamma$ -облучения ПВДФ, а также образование карбонизированного слоя на поверхности кратера абляции, подавляет каплеобразование и переводит его в сторону большего образования газообразных продуктов, и препятствует образованию и уносу капель расплава с приповерхностного слоя полимера.

При очень больших дозах (350 Мрад) скорость абляции снова увеличивается (рис. 6), что, по-видимому, связано с падением молекулярной массы облученного ПВДФ.

### Заключение

Анализ материала, унесенного из зоны абляции, показал, что при небольших дозах радиации из кратера удаляются достаточно крупные частицы, а с повышением дозы гамма-радиации более

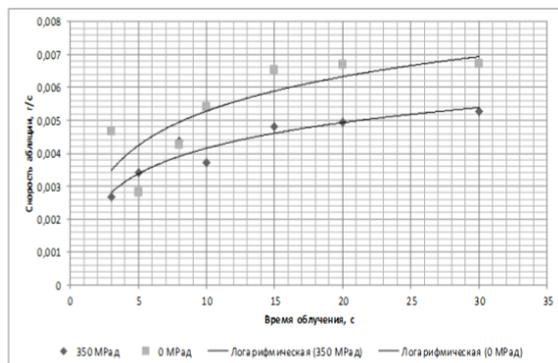


Рис. 6. Сравнение скорости абляции облученного (350 мрад) и необлученного образцов

мелкие, часть которых синтезировалась из газовой фазы.

Химический состав частиц, удаленных из кратера лазерной абляции, схож по химическому составу с исходным полимером.

Полученные экспериментальные данные подтверждают влияние гамма-радиации на лазерную

абляцию ПВДФ, и позволяют дополнить существующую модель лазерной абляции полимера.

Работа выполнена в рамках задания 6.04 подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Работа выполнена при поддержке Института проблем химической физики Российской академии наук (Московская обл., Черноголовка).

#### Список литературы

1. Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Толстопяттов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А. Влияние непрерывного излучения CO<sub>2</sub>-лазера на термические и молекулярно-топологические свойства политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 65-77.
2. Пудов В.С., Бучаченко А.Л. Радикальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров. // Успехи химии. 1970. Вып. 1. С. 130-157.
3. Yoshio K., Sandra S. // Polym. Degrad. and Stab. 1992. V. 35. P. 99.

### EFFECT OF PRELIMINARY GAMMA IRRADIATION ON LASER ABLATION OF POLY(VINYLDIFLUORIDE)

L.A. Kalinin<sup>1</sup>), P.N. Grakovich<sup>1</sup>), S.R. Allayarov<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>) V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS Belarus, 32a Kirov str., 246050 Gomel, Belarus

<sup>2</sup>) Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,

1 Academician Semenov ave., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

The process of laser ablation of poly(vinylidene fluoride) preliminary treated with  $\gamma$ -radiation is investigated. The main ablation parameters as well as characteristics of ablation plume and deposits are determined as function of dose of preliminary  $\gamma$ -irradiation. The data obtained allowed to refine the existing conception on laser ablation of polymers.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.И. Комяк, Н.П. Вилейшикова, А.А. Зажогин, Е.В. Комяк

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, zajogin\_an@mail.ru

Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430-450 нм) растворов UO<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O в ацетоне. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пентавалентного урана из продуктов фотоконденсации ацетона на пористую поверхность оксидированного алюминия. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры урана переменной валентности практически не растворимые в воде и водно-органических смесях. При нагревании подложки с осажденным пероксидом урана при температуре 400-450°C можно получить оксид урана типа  $\beta$ -UO<sub>3</sub>, а температурах 500-600°C - различные формы U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1) исследован процесс формирования активированной поверхности при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия. Показано, что управлять процессами плазмохимического образования оксидов урана можно, изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10<sup>-5</sup>-10<sup>-8</sup> с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и междимпульсный интервал

можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и на поверхности твердого тела. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

## Введение

Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так, в работе [1] показано, что с повышением температуры термообработки до 1000°C активный компонент катализатора  $U/Al_2O_3$  переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Одним из перспективных способов является получения урановых катализаторов в виде пленок оксидов урана на твердом носителе.

В настоящее время технологии обработки материалов ультракороткими лазерными импульсами широко используются в мире для производства и создания сложных 2-х и 3-х мерных микро- и наноструктур в металлах, полупроводниках, прозрачных материалах, полимерах и др. Лазерные технологии для получения микро- и наноструктур на поверхности металлов и сплавов важны для различных применений: при производстве приборов опто- и наноэлектроники, в технологиях хранения информации, в методиках управления механическими и оптическими свойствами твердых тел, в биомедицинских применениях, а также для научных исследований (фотонные кристаллы, плазмонные устройства и т.д.) [2].

В этой связи становится актуальным систематическое изучение физических механизмов взаимодействия оптического излучения с поверхностью металла, а также определение и получение оптимальных лазерных режимов (интенсивности и длительности лазерных импульсов, частоты следования, параметров сканирования лазерного пучка) для контролируемого микро- и наноструктурирования поверхностей объемных материалов и нанесенных на поверхность подложек пленок с использованием лазерных импульсов с различными параметрами с учетом термодинамических характеристик, исходных механических свойств и качества поверхности облучаемого материала.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для этого нами методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности при облучении растворов  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне при светодиодном облучении (430-450 нм) [3], осаждения их на пористую поверхность оксидированного алюминия с последующим преобразованием в высокорреакционные оксиды урана.

## Основная часть

При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористой поверхности оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры преимущественно шестивалентного пероксида урана. Для получения высокорреакционных оксидов урана на поверхности оксида

алюминия использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Плавнение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на  $AlIG+Nd^{3+}$  (модель LS2131 DM). Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Для уменьшения плотности энергии на мишени она располагалась на расстоянии 109 мм. Зависимости интенсивности ионной линии урана U II ( $\lambda=385.958$  нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных междуимпульсных интервалов приведены на рис. 1. При обработке поверхности использовался временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс.

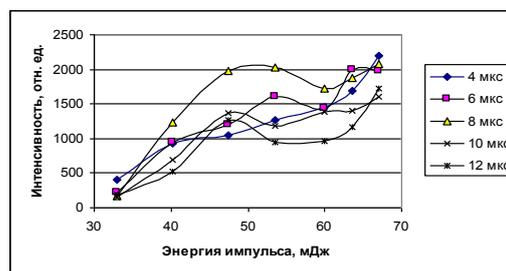


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии урана U II ( $\lambda=385,958$  нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных междуимпульсных интервалов

Общий вид обработанной поверхности приведен на рис. 2.



Рис. 2. Общий вид обработанной поверхности

Изображения поверхности оксидированного алюминия с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, приведены на рис. 3 (x 300).

В связи с тем фактом, что получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удается применить выше приведенные прямые оптические методы определения оксидов урана. Для полуколичественной оценки содержания урана в порах использовался вышеприведенный спектрометр.

Нами для получения триоксида урана  $\beta-UO_3$  прокатка оксидированного алюминия проводилась при температуре процесса 420°C. Для получения  $U_3O_8$  можно использовать температуры 500-600°C, что ниже температуры плавления алюминия ( $T_{\text{плавл}} = 660^\circ\text{C}$ ).

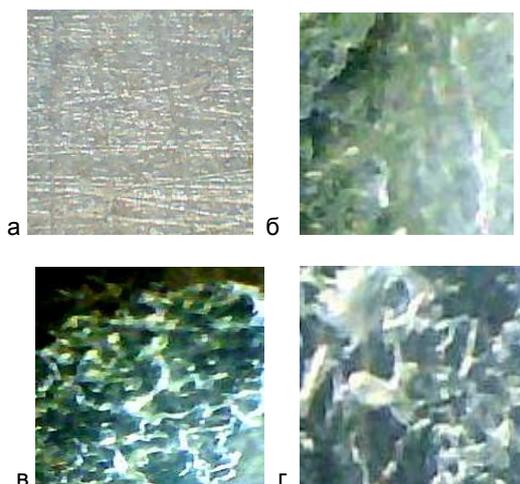


Рис. 3. Изображение поверхности оксидированного алюминия: а – с осажженным пероксидом урана; б, в, г – то же, что «а» после обработки лазером по площади (б – энергия 2 импульсов по 24 мДж; в – 10 импульсов по 10 мДж; г – 10 импульсов по 24 мДж)

Для получения структур на поверхности материала с минимальными размерами (десятки нанометров), следует выбирать режим воздействия ультракороткими лазерными импульсами без абляции с плотностью энергии импульса ниже порога абляции, но выше порога плавления, обеспечивающий процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и рекристаллизации поверхности металла. Другими словами, технологии создания

на поверхности металла структур минимального размера в наномасштабной области основываются на физических процессах, приводящих к затвердеванию поверхности вещества при сверхвысоких скоростях охлаждения после окончания воздействия лазерными импульсами.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, достигающая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и междумпульсный интервал, можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и на поверхности твердого тела.

### Список литературы

1. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. // Кинет. катал. 2007. Т. 48. № 5. С. 544-553.
2. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П. и др. // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1993. Т. 217. С. 3-12.
3. Зажоин А.П., Зажоин А.А., Комяк А.И., Умрейко Д.С. // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74. № 5. С. 565-568.

## STUDY INTO THE PROCESSES OF THE URANIUM AND ALUMINUM OXIDES NANOCCLUSERS FORMATION AT THE SURFACE OF OXIDIZED ALUMINUM BY DOUBLE LASER PULSES

A.I. Komyak, N.P. Vileishikova, A.A. Zajogin, E.V. Komyak

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, zajogin\_an@mail.ru

Using the methods of IR and electron absorption, the processes of the photochemical formation of the nanoclusters of tetra- and pentavalent uranium with organic ligands on LED-illumination (430-450 nm) of  $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$  solutions in acetone have been studied. The possibility of deposition of tetra- and pentavalent uranium complexes from the acetone photocondensation products onto a porous surface of oxidized aluminum has been demonstrated. When the acetone and uranium photocondensation products are deposited onto the porous surface of oxidized aluminum with the help of hydrogen peroxide, the formed variable-valence uranium nanoclusters are strongly bonded with the substrate and practically insoluble in water and water-organic mixtures. On heating of the substrate with the deposited uranium peroxide, at temperatures of 400-450°C one can obtain the  $\beta$ - $UO_3$ -type uranium oxide and at temperatures of 500-600°C – different forms of  $U_3O_8$ . By multichannel atomic-emission spectrometry with the use of a LSS-1 spectrometer, the formation of the activated surface under the effect of high-power double laser pulses on the surface of oxidized aluminum has been studied experimentally. It has been shown that the plasmochemical formation of uranium oxides may be controlled by changes in the power density of incident laser radiation and in the delay time of the second laser pulse arrival. Owing to the use of double laser pulses, the initial processes of the plasma formation are superimposed by the heating and evaporation processes of aerosols due to the effect of the second pulse. At temperatures approximating several tens of thousands of degrees, the plasma contains ions, electrons, radicals, and neutral particles in the excited state. The presence of such particles results in high-speed interactions and fast reactions ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s) in the plasma and at the surface of a solid. Proper selection of the pulse energy and of the interpulse time enables one to control the processes of uranium arrival into the plasma and at the solid surface. The results obtained have been analyzed and explained.

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак<sup>1, 2)</sup>, Ю.Г. Кряжев<sup>2, 3)</sup>

<sup>1)</sup>Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия, [kvs@univer.omsk.su](mailto:kvs@univer.omsk.su)

<sup>2)</sup>Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса 15, 644024 Омск, Россия, [carbonfibre@yandex.ru](mailto:carbonfibre@yandex.ru)

<sup>3)</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская 54, 644040 Омск, Россия

Проведено сравнительное исследование воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие слои хлорполимеров - хлорированного поливинилхлорида и поливинилхлорида, содержащие каталитическую добавку (ферроцен). При воздействии мощного ионного пучка на хлорполимеры обнаружено образование на их поверхности углеродных нановолокон, диаметр и длина которых зависит от вида полимера и условий облучения. Так, для хлорированного поливинилхлорида характерный диаметр волокон составляет 70 нм, а длина до 10 мкм. Для поливинилхлорида эти параметры составляют соответственно 50 и до 1 мкм. Обсуждены возможные механизмы образования углеродных наноструктур при воздействии мощного ионного пучка на слои исследованных хлорполимеров.

## Введение

Трансформация тонких слоев полимерных материалов в слои наноструктурированного углерода за счет термического воздействия [1] представляет большой интерес для применения в электронике [2, 3]. Такие слои могут использоваться для создания различных гибких газовых сенсоров и микросуперконденсаторов. Термическое воздействие может быть реализовано за счет импульсных ионных, электронных пучков и лазерного излучения.

Целью настоящей работы является исследование воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на тонкие слои промышленных хлорполимеров (хлорированного поливинилхлорида и поливинилхлорида), содержащих каталитическую добавку.

## Основная часть

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои промышленных хлорполимеров, растворимых в тетрагидрофуране: хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и поливинилхлорида (ХПВ). Выбор хлорполимеров обусловлен тем, что эти полимеры легко подвергаются дегидрохлорированию с образованием реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, склонных к формированию углеродных структур [4]. В качестве каталитической добавки в полимеры использовали ферроцен ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в количестве до 10 мас. %. Слои хлорполимеров наносили из разбавленных растворов полимеров в тетрагидрофуране на подложки из монокристаллического кремния, ситалла СТ-50. Толщина полимерных пленок, как правило, не превышала 20 мкм.

Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70%  $\text{C}^+$  и 30%  $\text{H}^+$ ) с  $E=200$  кэВ,  $\tau=60$  нс, в диапазоне плотностей тока  $j=20-150$  А/см<sup>2</sup>. 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 пучка оценка величин пробегов в исследуемых полимерах дает для ионов углерода ~ 0.7 мкм и протонов ~ 3.5 мкм. При этом можно считать, что основная часть объемного энерговыделения обеспечивается ионами углерода, а протоны обеспечивают небольшое энерговыделение на больших глубинах. С учетом малого времени ввода энергии (60 нс), низкой теплопроводности полимеров и малой глубины энерговыделения это приводит к значительному росту температуры поверхностного слоя, приводящего к разложению полимера и его трансформации в углеродный материал.

Однократное воздействие МИП с  $j \sim 100$  А/см<sup>2</sup> на пленки ХПВХ с добавкой ферроцена, нанесенные на все виды используемых в работе подложек приводит к образованию на поверхности пленки жгутов углеродных нановолокон [5]. Особенностью этих волокон является то, что они, в основном, ориентированы вдоль поверхности полимера. Характерный диаметр волокон составляет 80 нм, а длина до 10 мкм. В предположении, что волокна растут только во время действия ионного пучка (когда возникают высокие температуры в поверхностном слое) можно оценить максимальную скорость роста таких углеродных волокон. Она составляет ~ 160 мкм/мкс. Это на несколько порядков превышает скорость роста углеродных наноструктур при известных способах синтеза. Высокая скорость роста таких волокон благоприятствует росту аморфных углеродных нановолокон, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). ХПВХ является более реакционноспособным полимером по сравнению с ПВХ. Поэтому представляет интерес оценить влияние реакционной

способности полимера на формирование углеродных нановолокон.

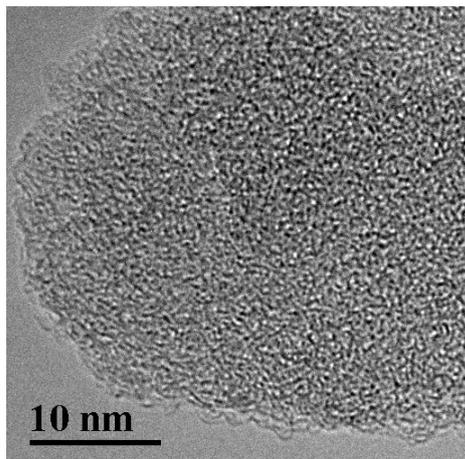


Рис. 1. ПЭМ изображение фрагмента углеродного волокна, полученного на поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после воздействия МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$

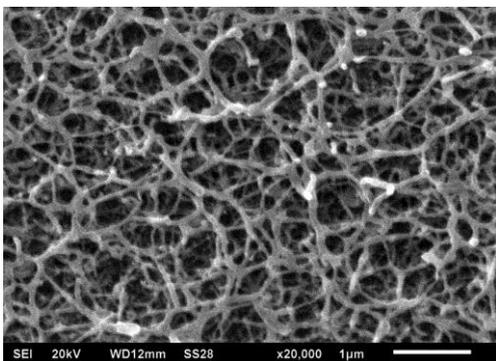


Рис. 2. Поверхность ПВХ с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$

Воздействие МИП на ПВХ, содержащий добавку ферроцена так же приводит к формированию на его поверхности углеродных нановолокон (рис. 2). В отличии от ХПВХ при сопоставимых условиях облучения МИП на ПВХ значительно

реже наблюдается разветвление волокон, хотя волокна также преимущественно расположены вдоль облучаемой поверхности. Образующиеся на ПВХ волокна имеют меньший характерный диаметр (60 нм) и меньшую максимальную длину ( $< 1 \text{ мкм}$ ). Слой полимера, расположенный под слоем углеродных волокон содержит большее количество пор по сравнению с ХПВХ. Наблюдаемые различия в параметрах образующихся волокон, вероятно, связаны как с разной реакционной способностью этих полимеров, так и с отличиями их теплофизических параметров. В то же время можно считать, что в обоих случаях прекурсором для образования углеродных волокон является обогащенный углеродом остаток, образующийся при термораспаде полимеров, а катализатором – наночастицы железа, образовавшиеся при разложении ферроцена.

### Заключение

Воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие слои исследованных хлорполимеров (ХПВХ и ПВХ) приводит к формированию на их поверхности массивов углеродных нановолокон, размер которых зависит как от вида полимера, так и от режимов облучения ионным пучком. Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что образующиеся при таком воздействии волокна имеют аморфную структуру. Предполагается, что такая структура обусловлена высокой скоростью роста волокон (до  $160 \text{ мкм/мкс}$ ).

### Список литературы

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F. et al. // Nature communications. 2014. V. 5. P. 5714.
2. Kurra N., Hota M.K., Alshareef H.N. // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 500–508.
3. Kim M.S., Hsia B., Carraro C., Maboudian R. // Carbon. 2014. V. 74. P. 163–169.
4. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // Химия твердого топлива. 2012. Вып. 5. С. 54-61.
5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запелалова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84.

## FORMATION OF NANOSTRUCTURED CARBON ON A SURFACE OF CHLORINATED POLYMERS UNDER THE ACTION OF A HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

V.S. Kovivchak<sup>1, 2)</sup>, Yu.G. Kryazhev<sup>2, 3)</sup>

<sup>1)</sup>Omsk State University, 55a Mira ave., 644077 Omsk, Russia, kvs@univer.omsk.su

<sup>2)</sup>Omsk Scientific Center of SB RAS, 15 Marks ave., 644024 Omsk, Russia, carbonfibre@yandex.ru

<sup>3)</sup>Institute of Hydrocarbons Processing of SB RAS, 54 Neftzavodskaya str., 644040 Omsk, Russia

A comparative study of the effect of a high power ion beam of nanosecond duration on thin layers of chlorinated polymers - chlorinated polyvinylchloride and polyvinyl chloride, containing a catalytic additive (ferrocene) was carried out. At irradiation such polymers by high power ion beam carbon nanofibers are formed on its surface. The diameter and length of nanofibers depends on the type of polymer and the irradiation conditions. So for chlorinated polyvinyl chloride, the characteristic fiber diameter is 40-200 nm, and the length is up to 10  $\mu\text{m}$ . For polyvinylchloride, these parameters are respectively xx-xx and xx  $\mu\text{m}$ . Possible mechanisms of formation of carbon nanostructures under the action of a high power ion beam on the layers of the investigated chlorinated polymers are discussed.

## УПРАВЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ С МОЛЕКУЛАМИ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов  
 Воронежский государственный университет,  
 Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия, [tamara-shatskikh@rambler.ru](mailto:tamara-shatskikh@rambler.ru),  
[ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru), [grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru), [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru)

Установлены возможности управления интенсивностью ИК люминесценции (1000-1300 нм) в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $d=2.5$  нм) с молекулами тиазиновых красителей, проявляющиеся в виде усиления или тушения люминесценции КТ при ассоциации. Для случая гибридной ассоциации КТ с молекулами тионина показано многократное усиление интенсивности люминесценции в полосе КТ, а для случая смесей КТ с молекулами метиленового голубого практически полное тушение интенсивности свечения КТ. Наблюдаемые эффекты определяются направлением переноса и природой фотофизических процессов в данных объектах, наличие которых зависит от расположения НОМО-LUMO уровней органической компоненты по отношению к уровням размерного квантования КТ.

### Введение

В последние годы растет интерес к гибридным ассоциатам, представляющим собой квантовые точки (КТ), сопряженные с органическими молекулами, что связано с перспективами их использования для различных приложений науки и техники, в том числе и в биомедицине для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека, люминесцентного маркирования биообъектов и биосенсорики [1]. Имеются данные о возможности управления интенсивностью свечения в таких системах. Одним из основных инструментов управления интенсивностью является обмен электронными возбуждениями между компонентами. В литературе рассматривают несколько основных механизмов обмена возбуждениями: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET) [2, 3], обменно-резонансный перенос энергии [4], фотоиндуцированный перенос носителей заряда (PET) [2], люминесцентный резонансный перенос энергии (LRET), основанный на реабсорбции люминесценции донора акцептором [5]. Выявление доминирующего канала передачи возбуждения в ассоциатах типа “КТ-молекула красителя”, требует подробного обоснования в каждом конкретном случае. Ввиду того, что сегодня сформировался особый интерес к использованию таких гибридных структур в качестве люминесцентных маркеров биообъектов, актуальным является исследование процессов обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Данная работа посвящена исследованию установлению возможности управления интенсивностью ИК люминесценции (1000-1300 нм) в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $d=2.5$  нм) с молекулами метиленового голубого ( $\text{MB}^+$ ) и тионина ( $\text{Th}^+$ ) и закономерностей обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов. Методика синтеза образцов подробно описана в [6, 7]. В качестве органических молекул, в данном исследовании использовались молекулы органических красителей тиазинового ряда: тионин и метиленовый голубой ввиду их перспективного использования для биомедицинских приложений, таких как фотодинамическая терапия и люминес-

центное маркирование области фотодинамического эффекта.

### Основная часть

Спектральное проявление взаимодействия КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тионина сопровождается незначительным гипсохромным сдвигом мономерной полосы поглощения, увеличение концентрации красителя в смеси приводит к образованию димеров. Для случая ассоциации КТ с молекулами метиленового голубого зафиксирован незначительный гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения и при высоких концентрациях красителя в смеси формируются Н-агрегаты. Существенные проявления взаимодействия гибридной ассоциации наблюдали в люминесцентных свойствах смесей возбуждаемой излучением 532 нм и 660 нм, приходящим как на область поглощения света красителями, так и возбуждения центров люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 1). Для случая гибридной ассоциации КТ с молекулами тионина показано многократное усиление интенсивности люминесценции в полосе КТ, а для случая смесей КТ с молекулами метиленового голубого практически полное тушение интенсивности свечения КТ.

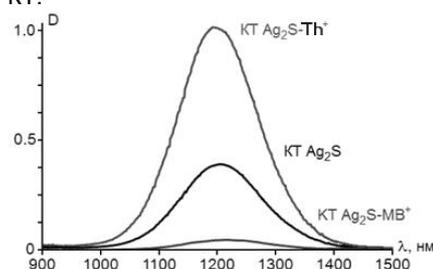


Рис. 1. Спектры люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тиазиновых красителей

С целью определения фотофизических процессов, приводящих к усилению или тушению люминесценции КТ, были исследованы кинетические закономерности процесса затухания люминесценции в полосах свечения красителя (рис. 2, 3). Сопряжение красителя тионина с КТ ведет к ускорению кинетики затухания люминесценции. Уменьшение постоянной времени затухания люминесценции донора – краситель, характерно для

систем с переносом электронного возбуждения в акцептор – КТ. Таким образом, сокращение среднего времени жизни люминесценции  $\text{Th}^+$  в случае гибридной ассоциации с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , показывает резонансный безызлучательный перенос энергии возбуждения от молекул  $\text{Th}^+$  к центрам рекомбинационной люминесценции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

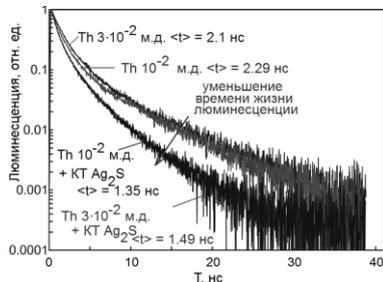


Рис. 2. Кинетика люминесценции молекул тионина в желатине и при сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на длине волны 630 нм

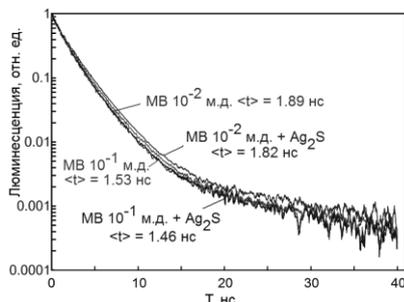


Рис. 3. Кинетика люминесценции молекул метиленового голубого в желатине и при сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на длине волны 630 нм

Анализ кривых затухания, используя выражение, позволил оценить среднее время жизни. На длине волны 630 нм для красителя в желатине получили  $2.29 \pm 0.16$  нс, а для ассоциатов  $1.35 \pm 0.12$  нс. Случай ассоциации КТ с  $\text{MB}^+$  показывает отсутствие заметных изменений времен для молекул  $\text{MB}^+$ , косвенно подтверждая возможность обмена красителей электронными возбуждениями с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет переноса заряда за времена порядка  $10^{-12}$  с.

Установленные закономерности люминесценции определяются главным образом процессами обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата и определяются взаимным расположением НОМО-LUMO уровней органической компоненты по отношению к уровням размерного квантования КТ. Многократное усиления ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , возбуждаемой в полосах поглощения, ассоциированных с КТ мо-

лекулами тионина, у которого уровни НОМО и LUMO лежат в пределах эффективной запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечивается за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения. Деградация ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , возбуждаемой в полосах поглощения, ассоциированных с КТ молекулами метиленового голубого, у которых основное заполненное состояние (НОМО), расположено ниже основного размерно-квантованного состояния КТ (МВ) обеспечивается при фотопроцессе, сопровождающимся переносом электронов и дырок между компонентами гибридного ассоциата. Схемы, моделирующие указанные фотопроцессы в каждом конкретном случае представлены на рис. 4.

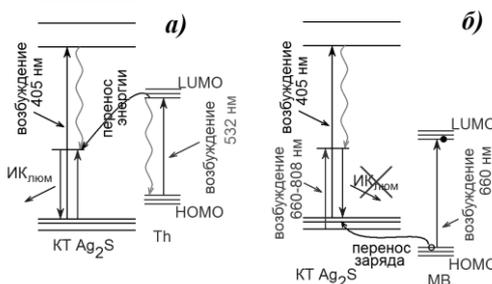


Рис. 4. Схемы обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тионина (а) и метиленового голубого (б)

## Заключение

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4 (исследования по части метиленового голубого) и гранта РФФИ №15-02-04280 (исследования по части тионина).

## Список литературы

1. Zhang Q., Atay T., Tischler J.R. et al. // Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. P. 555-558.
2. Rakovich A., Savateeva D., Rakovich T. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 5-8.
3. Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3995-4002.
4. Zhao M.-X., Su H., Mao Z.-W. et al. // J Lumin. 2012. V. 132. P. 16-23.
5. Nyk M., Palewska K., Kepinski L. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 2487-2498.
6. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др. // ФТП. 2015. Т. 49. № 3 С. 385-391.
7. Ovchinnikov O.V., Kondratenko T.S., Grevtseva I.G. et al. // J. Nanophotonics. 2016. V. 10. № 3. P. 033505-033514.

## CONTROL OF INTENSITY OF IR LUMINESCENCE OF HYBRID ASSOCIATES OF COLLOIDAL $\text{Ag}_2\text{S}$ QUANTUM DOTS WITH MOLECULES OF THIAZINE DYES

T.S. Kondratenko, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia

tamara-shatskikh@rambler.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, grevtseva\_ig@inbox.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru

The controlling of intensity of IR luminescence (1000-1300 nm) of hybrid associates of colloid  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots (QD) ( $d = 2.5$  nm) with molecules of thiazine dyes was determined. The control is manifested in the form of amplification or quenching of luminescence of QD in association. In the case of hybrid association of QDs with thionine molecules, the luminescence intensity in QD band (1000-1300 nm) repeatedly increases. And in the case of mixtures of QDs with methylene blue molecules, the luminescence intensity of QD is practically completely quenched. The observed effects are determined by the direction of transfer and the nature of the photophysical processes in these objects. These processes are determined by the location of HOMO-LUMO levels of organic component with respect to the quantization levels of QDs.

## ОСОБЕННОСТИ НАДБАРЬЕРНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В.В. Малашенко<sup>1, 3)</sup>, Т.И. Малашенко<sup>2)</sup>, К.Г. Джанджгава<sup>3)</sup>, А.Н. Эсауленко<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Донецкий физико-технический институт имени Галкина,

ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, Украина, [malashenko@fti.dn.ua](mailto:malashenko@fti.dn.ua),

<sup>2)</sup>Донецкий национальный технический университет, ул. Артема 58, 83001 Донецк, Украина

<sup>3)</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, 83001 Донецк, Украина

Теоретически исследовано взаимодействие движущейся краевой дислокации с зонами Гинье-Престона. Получено аналитическое выражение вклада этого взаимодействия в величину динамического предела текучести.

### Введение

Использование лазеров дает возможность управлять изменениями в системе структурных дефектов, которые влияют на механические свойства материалов [1]. При облучении кристаллов мощными лазерными импульсами образуется ударная волна, при этом генерация точечных дефектов происходит во всем объеме твердого тела. Изменяя мощность лазерного воздействия, мы можем в широких пределах изменять плотность дефектов.

В последние годы все более широкое применение находит высокоскоростная пластическая деформация [2, 3], которая реализуется, в частности, при воздействии на кристаллы лазерными импульсами высокой мощности [4]. В ходе этих процессов скорость пластической деформации достигает значений  $10^3 - 10^7 \text{ s}^{-1}$ , а изменение механических свойств кристаллов определяется главным образом движением дислокаций и их взаимодействием с элементарными возбуждениями кристалла и потенциальными барьерами, создаваемыми различными дефектами структуры. При этом дислокации движутся со скоростями  $v \geq 10^{-2}c$ , где  $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле. Это так называемая динамическая область скоростей. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения [5-7]. Этот механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций достигает весьма больших значений, а взаимодействие дислокаций между собой приводит к перестройке дислокационного спектра, что в свою очередь оказывает существенное влияние на динамическое взаимодействие движущихся дислокаций со структурными дефектами и механические свойства материалов.

Существенное влияние на движение дислокаций, а, следовательно, и на механические свойства кристаллов, оказывает динамическое взаимодействие дислокаций с зонами Гинье-Престона, образующимися в сплавах в результате искусственного или естественного старения [8].

В работах [8, 9] методом молекулярной динамики анализировалось движение краевой дисло-

кации в упругом поле зон Гинье-Престона. В настоящей работе показано, что возрастание плотности подвижных дислокаций при высокоскоростном деформировании в условиях воздействия на сплав мощных лазерных импульсов приводит к возникновению эффекта сухого трения при их динамическом взаимодействии с зонами Гинье-Престона, в результате чего происходит упрочнение сплава.

### Основная часть

Пусть бесконечные краевые дислокации совершают скольжение в положительном направлении оси  $OX$  с постоянной скоростью  $v$  в кристалле, содержащем хаотически распределенные зоны Гинье-Престона. Линии дислокаций параллельны оси  $OZ$ , их векторы Бюргерса  $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$  одинаковы и параллельны оси  $OX$ . Плоскость скольжения дислокаций совпадает с плоскостью  $XOZ$ . Положение  $k$ -ой дислокации определяется функцией:

$$X_k(y=0, z, t) = vt + w_k(y=0, z, t). \quad (1)$$

Здесь  $w_k(y=0, z, t)$  – случайная величина, описывающая изгибные колебания дислокации, возбужденные ее взаимодействием с хаотически распределенными дефектами.

Зоны Гинье-Престона будем считать одинаковыми, имеющими радиус  $R$  и распределенными случайным образом в плоскостях, параллельных плоскости скольжения дислокации  $XOZ$ . Такая ситуация реализуется, например, в сплавах Al-Cu, где зоны Гинье-Престона имеют форму пластинок моноатомной толщины. [9].

Уравнение движения  $k$ -ой дислокации может быть представлено в следующем виде:

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right\} = b [\sigma_0 + \sigma_{xy}^G] + F_k - B \frac{\partial X}{\partial t}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{xy}^G$  – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии дислокации зонами Гинье-Престона,  $F_k$  – сила, действующая на дислокацию со стороны остальных дислокаций ансамбля,  $m$  – масса единицы длины дислокации,  $c$  – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн,  $B$  – константа демпфирования,

обусловленная фонными, магннными или электронными механизмами диссипации.

Воспользовавшись методом, развитым в работах [5-7], силу динамического торможения движущейся краевой дислокации зонами Гинье-Престона вычислим по формуле:

$$F_{def} = \frac{n_G b^2}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)), \quad (3)$$

где  $\omega(q_z)$  – спектр дислокационных колебаний,  $\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})$  – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, созданных зонами Гинье-Престона,  $n_G$  – объемная концентрация этих зон.

В рассматриваемом нами случае спектр дислокационных колебаний имеет вид:

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2. \quad (4)$$

При воздействии на кристалл лазерными импульсами высокой мощности плотность подвижных дислокаций может достигать значений  $\xi = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Именно коллективное взаимодействие дислокаций в этом случае вносит главный вклад в формирование спектральной щели, величина которой согласно [5] определяется формулой:

$$\Delta = \Delta_{dis} = \pi \sqrt{\frac{2\mu\xi}{3\rho \ln \frac{L}{b}}}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность кристалла,  $L$  – величина порядка длины дислокации. Выполняя вычисления, получим, что в интервале  $v < v_G = R\Delta_{dis}$ , где  $R$  – средний радиус зоны Гинье-Престона, сила динамического торможения дислокации этими зонами приобретает характер сухого трения и ее вклад в величину динамического предела текучести может быть описан выражением:

$$\sigma_G = K \frac{n_G R}{\sqrt{\xi}}, \quad (6)$$

где  $K$  – коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла.

### Заключение

Полученное выражение справедливо при скоростях движения дислокации  $v < v_G$ . Оценим величину характерной скорости  $v_G$ . Для значений  $\xi = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  получим  $v_G = 10^{-1} \text{ с}$ .

Выполним численную оценку вклада исследуемого механизма диссипации в величину динамического предела текучести. Для типичных значений  $\mu = 5 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $n_G = 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  получим  $\tau_G = 10^8 \text{ Па}$ , т.е. вклад динамического торможения зонами Гинье-Престона может достигать десятков процентов.

Таким образом, высокоскоростная деформация состаренных сплавов, осуществляемая при воздействии лазерных импульсов высокой мощности, весьма чувствительна к наличию зон Гинье-Престона, оказывающих существенное влияние на динамику дислокаций.

### Список литературы

1. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // УФН. 1996. Т. 166. С. 3-32.
2. Lee J., Veysset D., Singer J., Retsch M., Saini G., Pezeril T., Nelson K., Thomas E. // Nature Communications. 2012. № 3. P. 1164.
3. Hallberg H., Rytberg K., Ristinmaa M. // ASCE J. Eng. Mech. 2009. V. 135. № 4. P. 345-357.
4. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawrelak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. // High Energy Density Physics. 2014. V. 10. P. 9-15.
5. Малашенко В.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 8. С. 1528-1530.
6. Малашенко В.В. // ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 19. С. 61-65.
7. Malashenko V.V. // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404. № 2. P. 3890-3892.
8. Singh C.V., Warner D.H. // Acta Materialia. V. 58. № 17. P. 5797-5805.
9. Куксин А.Ю., Янилкин А.В. // МТТ. 2015. № 1. С. 54-65.

## SPECIFICITY OF THE OVER-BARRIER GLIDE OF EDGE DISLOCATIONS IN SOLID SOLUTIONS UNDER EFFECT OF LASER PULSES

V.V. Malashenko<sup>1, 3)</sup>, T.I. Malashenko<sup>2)</sup>, K.G. Dzhandzhgava<sup>3)</sup>, A.N. Esaulenko<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, 72 R. Luxemburg str., 83114 Donetsk, Ukraine, malashenko@fti.dn.ua,

<sup>2)</sup>Donetsk National Technical University, 58 Artema str., 83001 Donetsk, Ukraine

<sup>3)</sup>Donetsk National University, 24 University str., 83001 Donetsk, Ukraine

The interaction of a moving edge dislocation with the Guinier-Preston zones is studied theoretically. An analytical expression for the contribution of this interaction to the value of the dynamic yield stress is obtained.

# РАЗРАБОТКА ШИРОКОПОЛОСНОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.Н. Мейсак, Г.В. Горохов, Д.С. Быченко, П.П. Кужир  
Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,  
ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь, [dariameysak@gmail.com](mailto:dariameysak@gmail.com)

Производятся дисперсные композиционные материалы на основе углеродных нанотрубок в матрице эпоксидной смолы и исследуется их электромагнитный отклик в Ка-диапазоне. Теоретические и экспериментальные результаты показывают, что представленные композиты могут быть использованы в качестве компактных эффективных поглотителей в диапазоне 26-37 ГГц.

## Введение

Разработка многофункционального компактного сильного поглотителя СВЧ-излучения является очень важной задачей для многих практических применений. Многие исследователи во всем мире сосредоточены на разработке поглотителей для различных частотных диапазонов.

В настоящей работе исследуются композиционные материалы на основе углеродных нанотрубок для производства эффективного широкополосного поглотителя в Ка-диапазоне (26-37 ГГц). Композиты будут иметь концентрацию включений выше порога перколяции, а, следовательно, являться макроскопически проводящими и обладать выраженной частотной дисперсией диэлектрической проницаемости [1].

## Нормальное рассеяние

Рассмотрим нормальное рассеяние падающей плоской электромагнитной волны на плоскопараллельный слой композиционного материала, расположенного на металлической подложке. В этом случае амплитуда отраженного сигнала в волноводе определяется как [2-3]:

$$S_{11}(\lambda, \tau, \varepsilon) = \frac{-k_z (\exp[2i\pi k_z \tau] - 1) + k_{2z} (1 + \exp[2i\pi k_z \tau])}{k_z (1 - \exp[2i\pi k_z \tau]) + k_{2z} (1 + \exp[2i\pi k_z \tau])}, \quad (1)$$

где

$$k_z = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4a^2 - \lambda^2}, k_{2z} = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4a^2 - \lambda^2}, \quad (2)$$

где  $\tau$  - толщина композита,  $a$  - ширина волновода (устанавливается равной 7.2 мм),  $\lambda = c/v$  - длина волны,  $c$  - скорость света в вакууме,  $v$  - частота и  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  - комплексная диэлектрическая проницаемость композита. Уравнение (1) может быть использовано и в свободном пространстве, в этом случае следует использовать другие волновые вектора  $k_z = 2\pi/\lambda$  и  $k_{2z} = 2\pi\sqrt{\varepsilon}/\lambda$ . Из уравнения (1) легко вычислить коэффициент поглощения  $A = 1 - S_{11}^2$ .

Из уравнения (1) следует, что коэффициент поглощения, а, значит, и положения максимумов поглощения, сильно зависят от частоты, поэтому невозможно разработать широкополосный поглотитель с использованием недисперсных материалов. При использовании недисперсных композитов можно получить поглотитель с коэффициентом поглощения, колеблющимся от 65% до 100% в пределах Ка-диапазона [2]. Этот результат может быть улучшен за счет использования дисперсных материалов.

## Использование дисперсных материалов

Самый простой способ получения дисперсных материалов – это использование проводящих включений внутри композита [3]. Как правило, композиционные материалы с проводящим наполнителем выше порога перколяции имеют ярко выраженную дисперсию  $\varepsilon \sim 1/v$  в микроволновом диапазоне частот. Будем использовать этот тип дисперсии для разработки эффективно поглощающих материалов в Ка-диапазоне.

Сравнение зависимостей  $S_{11}$  параметров от частоты для недисперсных ( $\varepsilon = \varepsilon_{\text{opt}} = 5.39 + 2.80i$ ) и дисперсных ( $\varepsilon(v) = \varepsilon_{\text{opt}}(v_0/v)$ ) материалов толщиной 1.12 мм ( $v_0 = 30$  ГГц), расположенных на металлической подложке в свободном пространстве представлено на рис. 1.

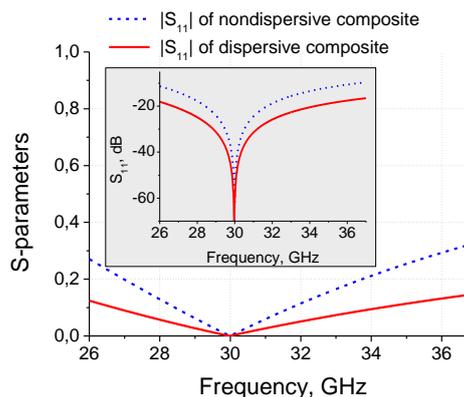


Рис. 1. Зависимость  $S_{11}$  параметров от частоты для недисперсных и дисперсных материалов толщиной 1.12 мм в свободном пространстве (Вставка: то же самое в логарифмической шкале)

Из рис. 1 видно, что дисперсия диэлектрической проницаемости приводит к значительному уширению пика поглощения. Анализ рис. 1 показывает, что при использовании дисперсии  $\varepsilon \sim 1/v$  для дисперсных немагнитных материалов теоретически возможно добиться поглощения до 97-100% в пределах полного Ка-диапазона.

## Методика измерений

Для получения композитов использовались коммерчески доступные эпоксидная смола ЭД-22 и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА). Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные с использованием CVD технологии [4], были использованы в качестве проводящего наполнителя в композитах.

Композиты на основе МУНТ/эпоксидная смола были приготовлены по технологии, описанной подробно в работе [5]. Образцы были получены при различных концентрациях МУНТ: 0%, 1.5% и 2% мас. Во-первых, смола была дегазирована под вакуумом (13 мбар) в течение 12-14 ч и нагрета в печи при 65°C. Затем МУНТ были диспергированы в этаноле с использованием ультразвукового щупа в течение 30 мин. Затем раствор смешивался со смолой и снова обрабатывался ультразвуковым щупом в течение 60 мин при температуре около 80°C. После этого шага диспергирование было завершено, а спирт испарен. После добавления отвердителя (ТЕТА) к смеси смолы и МУНТ она хорошо размешивалась в течение нескольких минут. Затем смесь выливали в форму для отверждения в течение 20 ч, а затем помещали в печь при 80°C на 2 ч для окончательной полимеризации.

Микроволновые измерения проводились с использованием скалярного анализатора цепей ELMIKAR2-408R [2]. Все измерения проводились в 7.2×3.4 мм волноводной системе, в которой распространялась только одна  $H_{10}$ -мода. В эксперименте плоскопараллельный слой композита помещался нормально к волновому вектору падающего излучения. Измеряемые коэффициенты матрицы рассеяния  $S_{11}$  и  $S_{21}$  образца представляют собой отношение амплитуды отраженного и прошедшего сигнала к входному сигналу.

Кроме того, для исследования поглощательных свойств позади образца размещалась металлическая подложка (то есть, зеркало с коэффициентом отражения 100%), и также были измерены соответствующие  $S_{11}$ -параметры.

### Экспериментальные результаты

Экспериментально измеренные  $S_{11}$ -параметры композиционного материала толщиной 1.12 мм с концентрацией МУНТ 1.5% (по массе), расположенные на металлической подложке внутри волновода, представлены на рис. 2 черными квадратами.

Как видно из рис. 2, композиты с 1.5% содержанием МУНТ внутри волновода имеют коэффициент поглощения во всем Ka-диапазоне от 84 до 100%. Кроме того, на рис. 2 синими треугольниками представлены ожидаемые  $S_{11}$ -параметры для свободного пространства, полученные с помощью формулы (1). Эти результаты показывают, что используемые композиты с 1.5% содержания

ем МУНТ могут быть потенциально использованы в качестве эффективных поглотителей в пределах диапазона частот 26-37 ГГц.

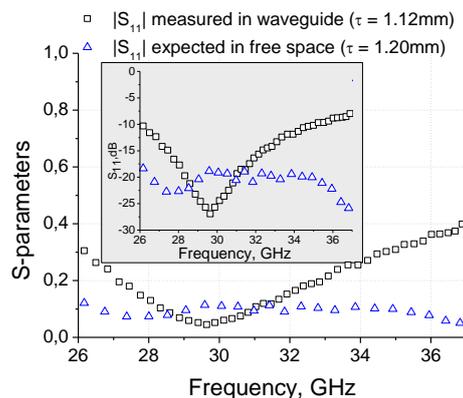


Рис. 2. Экспериментально измеренные  $S_{11}$ -параметры для композита толщиной 1.12 мм с концентрацией МУНТ 1.5% (по массе) внутри волновода и ожидаемые  $S_{11}$ -параметры для композиционного материала толщиной 1.20 мм в свободном пространстве (Вставка: то же самое в логарифмической шкале)

### Заключение

Простая дисперсия  $\epsilon \sim 1/\nu$  была эффективно реализована в полимерных композиционных материалах с концентрацией МУНТ выше порога перколяции. Таким образом, для поглощательных применений в Ka-диапазоне следует использовать дисперсные материалы. Общий механизм поглощения исследованных композитов – это омические потери в проводящем веществе. В случае Ka-диапазона, этот механизм позволяет добиться значительного затухания электромагнитного излучения.

### Список литературы

1. Gaylor K., Radar absorbing materials-mechanisms and materials. № MRL-TR-89-1. 1989.
2. Bychanok D.S., Gorokhov G.V., Meisak D.N. et al. // Prog. In Elect. R. 2016. V. 66. P. 77-85.
3. Bychanok D.S., Li S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016 V. 108, P. 013701.
4. Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2008. V.3. P. 191200.
5. Bychanok D.S, Kuzhir P.P. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 124103-6.

## THE DEVELOPMENT OF CARBON NANOTUBES BASED BROADBAND ABSORBER OF MICROWAVE RADIATION

Darya Meisak, Gleb Gorokhov, Dzmitry Bychanok, Polina Kuzhir  
Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya str., 220030 Minsk, Belarus, dariameysak@gmail.com

The dispersive multiwall carbon nanotube-epoxy composites are produced and their electromagnetic response is investigated in the Ka-band frequency range. Experimental and theoretical results show that this composites may be utilized as the compact effective absorbers of microwave radiation.

## НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕССЫ В ДИФFUЗИОННОЙ ЗОНЕ

Е.С. Парфенова<sup>1)</sup>, А.Г. Князева<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, linasergg@mail.ru

<sup>2)</sup>ИФПМ СО РАН, пр. Академический 2/4, 634021 Томск, Россия, anna-knyazeva@mail.ru

В работе представлена математическая модель начальной стадии процесса внедрения ионов в поверхность металла в неизотермических условиях. В модели учитывается конечность времен релаксации потоков тепла и массы, взаимодействие разномасштабных явлений. Исследовано взаимовлияние полей концентрации внедряемой примеси, напряжений и деформаций, возникающих вследствие удара частиц о поверхность подложки, а также температуры мишени.

### Введение

Обработка поверхностей металлов потоками частиц широко используется для модификации их свойств [1]. Такие методы позволяют обрабатывать высокоточные детали сложной формы с меньшими временными затратами, по сравнению с традиционными способами обработки, используемыми в машиностроении [2, 3]. Во многом формирование необходимых свойств поверхностного слоя, подвергнутого ионному воздействию, зависит от множества физических и химических факторов, взаимодействующих между собой. Экспериментально невозможно изучить роль отдельных явлений независимо от других, поэтому важным этапом в их исследовании является математическое моделирование. Стоит отметить, что возникающие физико-химические процессы характеризуются различными пространственными и временными масштабами, это вызывает трудность при их совместном исследовании.

При внедрении потока ионов в поверхность подложки одновременно с диффузионными процессами протекают и другие явления [4]. Например, вследствие удара частиц о поверхность генерируются механические возмущения, возникают структурно-фазовые изменения, генерируются точечные дефекты и т.д. Все перечисленные явления оказывают влияние друг на друга, поэтому при моделировании процесса ионной имплантации необходимо учитывать это для получения качественных результатов.

Цель работы состоит в исследовании характера взаимовлияния процессов диффузии примеси, распространения механических напряжений и деформаций в неизотермических условиях.

### Математическая постановка

Предположим, что генерируемые напряжения упругие, скорости, ускорения и деформации малы, тогда для описания процесса внедрения примеси в поверхностный слой металла в случае одноосного нагружения необходимы уравнение баланса массы (1), уравнение теплопроводности (2) и уравнение движения (3):

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial x} \quad (1)$$

$$\rho C_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} + \alpha_T T \frac{\partial \sigma_{kk}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial x} \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}, \quad (3)$$

где  $\rho$  - плотность обрабатываемого материала;  $C$  - концентрация имплантируемого материала;  $\mathbf{J}$  - поток массы;  $\mathbf{J}_q$  - поток тепла;  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{kk}$  - компоненты тензора напряжений в направлении облучения ( $Ox$ ) и первый инвариант тензора напряжений;  $\mathbf{u}$  - вектор перемещения;  $T$  - температура;  $\alpha_T$  - коэффициент теплового расширения;  $C_\sigma$  - удельная теплоемкость.

Потоки тепла (5) и массы (4) (учитывая конечность времен релаксации) можно получить на основе теории неравновесных процессов [5]:

$$\mathbf{J} = -\rho D_0 \frac{\partial C}{\partial x} + BC \frac{\partial \sigma_{kk}}{\partial x} - t_r \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} - t_q \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t}, \quad (5)$$

где  $B = \frac{D_0 m}{RT\rho} \Delta\alpha$  - коэффициент переноса массы

под действием напряжений;  $D_0$  - коэффициент самодиффузии;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $m$  - молярная масса;  $t_r$  - время релаксации потока массы;  $t_q$  - время релаксации потока тепла;  $\lambda_T$  - теплопроводность;  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$  - разность коэффициентов концентрационного расширения внедряемого элемента  $\alpha$  и основного  $\alpha_0$ .

Граничные и начальные условия:

$$x=0: \mathbf{J} = m_0 \varphi(t), \quad \mathbf{J}_q = \left( \frac{v^2}{2} m \right) \varphi(t),$$

$$x \rightarrow \infty: C=0, \quad \sigma=0,$$

$$t=0: C=0, \quad \sigma=0, \quad T=T_0, \quad \frac{\partial C}{\partial t}=0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t}=0.$$

Подробный вывод модели и тестирование ее частных вариантов представлено в работе [6-8].

Для численной реализации удобнее перейти к модели в безразмерных переменных. Тогда имеем систему трех уравнений: для напряжений (6), концентрации примеси (7) и температуры (8):

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \tau^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \gamma \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \tau_r \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ F(\Theta) \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] - M \omega \gamma \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C \frac{F(\Theta)}{\Theta + \sigma} \frac{\partial S}{\partial \xi} \right), \quad (7)$$

$$\tau_q \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Le} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \omega(\sigma + \Theta) \frac{\partial S}{\partial \tau} - \tau_q \omega \frac{\partial}{\partial \tau} \left( [\sigma + \Theta] \frac{\partial S}{\partial \tau} \right), \quad (8)$$

Граничные и начальные условия:

$$\xi = 0: \mathbf{J} = \mu \varphi(\tau), \quad \mathbf{J}_q = \varphi(\tau), \quad S = S_0 \varphi(\tau),$$

$$\xi \rightarrow \infty: \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \xi} = 0, \quad S = 0, \quad e = \Theta + \gamma(C - C_0),$$

$$\tau = 0: C = C_0, \quad \Theta = 0, \quad S = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \tau} = 0.$$

где  $\tau$  - безразмерное время,  $\xi$  - безразмерная координата по пространству,  $S$  - безразмерные напряжения,  $\Theta$  - безразмерная температура,  $e$  - безразмерные деформации.

Функция  $F(\theta)$  в уравнении (7) имеет вид:

$$F(\Theta) = \exp\left(-\frac{1}{\beta(\sigma + \Theta)}\right) - \text{безразмерный коэффициент диффузии.}$$

Параметры модели:

отношение скорости частиц в потоке к скорости звуковой волны -  $\mu$ , отношение разности коэффициентов концентрационного расширения -  $\gamma$ , отношение коэффициента диффузии к теплопроводности -  $Le$ , отношение квадратов скоростей звуковой и диффузионной волн -  $\tau_q$ ,  $\tau_r$ , коэффициент связанности -  $\omega$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ .

Задача решена численно по неявной разностной схеме.

### Анализ результатов

При решении связанной задачи важно правильно подобрать значения для параметров модели. Для каждого набора параметров имеется свое решение, которое может противоречить физической природе процесса.

Предположим, что обрабатываемый материал - тантал, имплантируемый - молибден. Используя свойства указанных материалов, вычисляем значения параметров модели:  $\beta = 0.01 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega = 0.001 \cdot 10^{-5}$ ,  $\gamma = 0.05 \cdot 10^3$ ,  $Le = 0.09$ ,  $\sigma = 3000$ ,  $\mu = 0.08$ ,  $\tau_r = 0.15$ ,  $\tau_q = 0.1$ . Время действия импульса  $\tau_{imp} = 0.1$ .

Пример решения связанной задачи представлен на рис. 1.

На графиках отмечена координата переднего фронта волн концентрации (точки а, б, в). На профиле волны деформаций (и напряжений) отчетливо видны особенности, связанные со взаимодействием разных процессов. Переднему фронту концентрации  $C$  соответствует искажение профиля волны деформаций. При малых

временах ( $\tau = 0.14$ ), точка а на упругой волне - минимальное значение деформаций. С течением времени ( $\tau = 0.25$  и  $\tau = 0.4$ ), в точках б и в на рис. 1в заметно искажение профиля деформационной волны. Видно, что диффузия примеси - более медленный процесс.

После того, как температура поверхности уменьшается, и тепловая и механическая волны отрываются от концентрационной волны (расстояние после указанных точек), то дальнейшее распространение волн  $e(S)$  и  $\Theta$  происходит независимо от диффузии концентрации примеси.

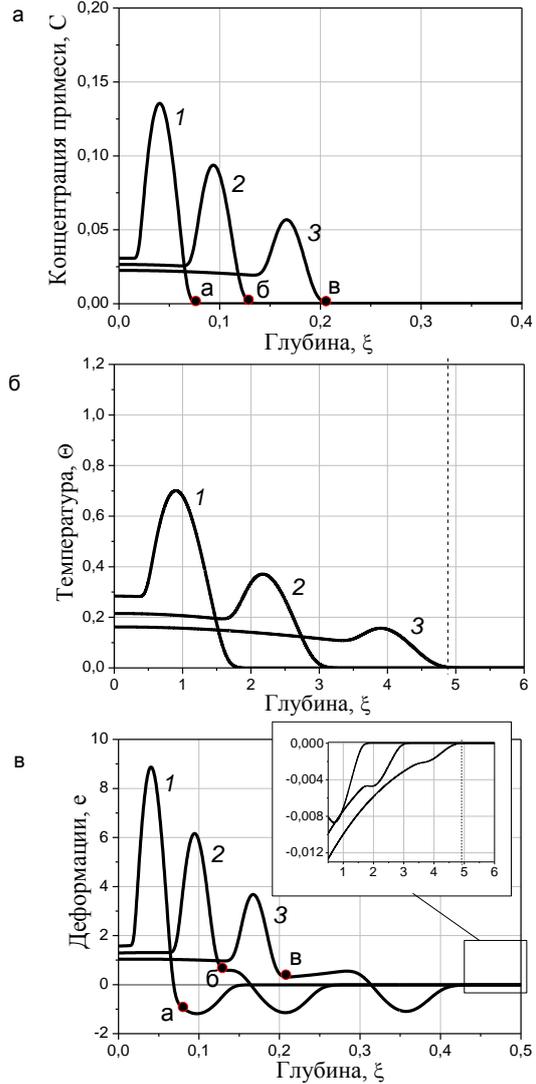


Рис. 1. Пример решения связанной задачи. Моменты времени  $\tau$ : 1 - 0.14, 2 - 0.25, 3 - 0.4

Диффузия - более медленный процесс, чем теплопроводность, поэтому  $Le = \frac{D_0}{\lambda_T / (\rho C_\sigma)} < 1.0$ .

Т.е. в случае уменьшения  $Le$ , скорость распространения тепла увеличивается.

На рис. 1б отмечено положение переднего фронта тепловой волны для момента времени  $\tau = 0.4$  (пунктирная линия),  $\xi \approx 4.9$ . При увеличе-

нии области на рис. 1в, видно, что механическая волна достигает той же глубины, что и тепловая.

Влияние неизотермичности процесса сказывается различным образом. С одной стороны, увеличение температуры приводит к увеличению коэффициента диффузии, т.е. к увеличению роли первого слагаемого в диффузионном уравнении. С другой стороны, влияние напряжений на диффузию более заметно при низких температурах, когда волна напряжений уже удаляется от поверхности.

### Заключение

Таким образом, в работе представлена математическая модель начальной стадии процесса внедрения примеси в поверхность металла в неизотермических условиях. Влияние процесса диффузии на распространение волн деформаций проявляется по-разному и зависит от времени. Наблюдается искажение профиля механической волны, распределение концентрации примеси не соответствует чисто диффузионному процессу, профиль температуры тоже изменяется качественно. Неизотермичность модели приводит к тому, что по мере отрыва тепловой волны от концентрационной, распределение концентрации перестает изменяться. В результате имеется об-

ласть влияния волн разной природы на разном расстоянии от обрабатываемой поверхности.

### Список литературы

1. Ионная имплантация / Под ред. Дж. К. Хирвонена. М.: Металлургия, 1985. 391 с.
2. Диденко А.Н., Лигацев А.Е., Куракин А.Е. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов, М.: Энергоатомиздат, 1987. 184 с.
3. Ласковнев А.П. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионоплазменной обработкой. Минск: Белорусская наука, 2013. 287 с.
4. Рахимова Г.Р., Раджабов Т.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. Т. 5. С. 68-72.
5. Knyazeva A.G. // PNRPU Mechanics Bulletin. 2005. № 13. С. 45-60.
6. Parfenova E.S., Knyazeva A.G. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 124. Article number 012085. P. 1-4.
7. Парфенова Е.С., Князева А.Г. // Труды X Всероссийской научной конференции «Нелинейные колебания механических систем». Нижний Новгород: Наш дом. 2016. С. 604-609.
8. Parfenova E.S., Knyazeva A.G. // Key Engineering Materials. 2016. V. 712. P. 99-104.

## THE INITIAL STAGE OF PARTICLE FLUX ACTION ON THE PROCESSES IN THE DIFFUSION ZONE

Elena S. Parfenova<sup>1</sup>), Anna G. Knyazeva<sup>1, 2)</sup>

<sup>1</sup>)National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup>)Institute of Strength Physics and Materials Science, 2/4 Akademicheskii ave., 634055 Tomsk, Russia  
linasergg@mail.ru, anna-knyazeva@mail.ru

Each stage of technological and technical development is directly connected with the improvement of operational properties of materials. Vacuum ion-plasma methods are widely used for enhancing material properties (such as wear resistance, fatigue strength, corrosion resistance and others) and also for modifying the surface layer composition. But the achievement of extensive experimental results requires detailed theoretical studies in this area.

The treatment of a metal surface by ion beam is accompanied by a variety of physical and chemical phenomena. It is known that the particle impact on the target surface leads to the appearance of stresses. The investigations of stress (or strain) propagation can be found elsewhere. But the processes of impurity introduce and stress redistributions are interdependent in these papers. There are a lot studies aimed to investigation of changes of morphology, roughness, surface chemistry and adhesion strength of the system coating/substrate after ion implantation.

The paper is aimed at investigating the initial stage of ion implantation process into target. The model allows considering the processes occurring after interaction of ions flux with target surface. Assume that ions have sufficient energy for generation mechanical perturbations.

The paper presents a non-isothermal model of the initial stage of ion implantation process. The model takes into account the finiteness of heat and mass relaxation times. The model assumes that the implantable impurity generates mechanical perturbations. Examples of the waveform evolution in some time moments are shown.

## ЗАХВАТ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В ВОЛЬФРАМЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПЛАЗМЕННЫМ ПУЧКОМ

Б.К. Рахадиллов, М.К. Скаков

Национальный ядерный центр Республики Казахстан,

ул. Красноармейская 2, 071100 Курчатов, Казахстан, [rakhadilovb@mail.ru](mailto:rakhadilovb@mail.ru), [skakovmk@mail.ru](mailto:skakovmk@mail.ru)

Работа посвящена изучению накопления водорода и дейтерия, а также исследованию процесса захвата водорода и дейтерия в образцах вольфрама, облученных плазменным пучком. Показано, что после облучения на поверхности наблюдается изменение рельефа в результате неоднородного травления поверхности. При этом степень изменения рельефа и структуры поверхностного слоя облученных образцов зависит от температуры облучения. Были изучены накопление водорода и дейтерия в вольфраме при облучении водородной и дейтериевой плазмой. Проведенный термодесорбционный анализ образцов вольфрама, облученных водородной и дейтериевой плазмой при температуре 1000°C показал, что поверхность вольфрама насыщается дейтерием, а насыщения водородом не наблюдается. Данные, полученные методом эмиссионной спектрометрии и термодесорбционной спектрометрии, показали, что основная доля захваченного дейтерия аккумулируется на глубине до 7 мкм.

### Введение

Вольфрам рассматривается в качестве приоритетного материала для использования в диверторной области реактора ИТЕР, благодаря таким качествам, как высокая температура плавления и высокая пороговая энергия физического распыления. Кроме того, рассматриваются вопросы использования вольфрама в термоядерном источнике нейтронов и реакторе ДЕМО [1-4]. На сегодняшний день одним из основных требований к материалам, контактирующим с термоядерной плазмой, является уменьшение содержания трития в этих материалах [5, 6]. Проблема накопления и удержания изотопов водорода в металлах, сплавах и сталях является весьма сложным и многосторонним деградиционным явлением в материалах ядерных реакторов, что требует систематического изучения с учетом современных достижений реакторного материаловедения. Таким образом, исследование накопления изотопов водорода в вольфрамовых материалах при воздействии водородной и дейтериевой плазмы представляет особый интерес для оценки содержания радиоактивного трития в элементах реактора в процессе эксплуатации термоядерной установки.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является изучение накопления дейтерия в вольфрамовых материалах после облучения водородной и дейтериевой плазмой.

### Материалы и методы

В соответствии с поставленными задачами в качестве объекта исследования был выбран вольфрам марки ВЧ. Образцы в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой 5 мм, были вырезаны на электроэрозионном станке. Перед облучением образцы шлифовали и полировали. Облучение образцов вольфрама осуществлялось водородной и дейтериевой плазмой с энергией ионов 2 кэВ в течение 180 мин. При этом варьировалась температура мишени. Во время облучения давление в камере составило  $2 \cdot 10^{-3}$  Тор.

Облучение образцов водородной плазмой было проведено на установке плазменно-пучкового разряда, имитирующей плазменно-поверхностное взаимодействие Токамака КТМ. Установка плазменно-пучкового разряда была

разработана в поддержку создания и эксплуатации Казахстанского материаловедческого Токамака для испытаний маломасштабных образцов материалов и оборудования КТМ [7].

Исследование микроструктуры образцов вольфрама до и после облучения проводили при помощи оптического микроскопа OLIMPUS BX41M и растрового электронного микроскопа JSM-6390. Для выявления микроструктуры вольфрама использовалось химическое травление в растворе, содержащем 50% плавиковой кислоты и 50% азотной кислоты.

Элементный анализ поверхностного слоя облученного вольфрама определяли методом оптико-эмиссионной спектрометрии на спектрометре тлеющего разряда Profiler HR. Спектрометр эмиссионный тлеющего разряда GD-Profiler предназначен для определения массовой доли элементов в твердых образцах с предварительно отшлифованной поверхностью.

Количество дейтерия и водорода, оставшееся в вольфраме после облучения, было измерено методом термодесорбционной спектрометрии на экспериментальной установке ВИКА. Экспериментальная установка ВИКА позволяет проводить эксперименты по исследованию газовой выделения из различных материалов методом температурно-программируемой десорбции в интервале температур от 390 К до 1750 К с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся газов. Методика проведения исследований заключалась в следующем: вырезанный образец облученного вольфрама обезжиривался, загружался в тигель рабочей камеры экспериментальной установки [8]. После этого проводилась дегазация стенок рабочей камеры при температуре от 473 К до 500 К в течение двух с половиной часов при непрерывной откачке вакуумным магниторазрядным насосом НОРД-250 и турбомолекулярным насосом EXT 75DX. Затем стенки камеры охлаждались до комнатной температуры, и далее уже проводился эксперимент по линейному нагреву исследуемого образца до температуры 1750 К со скоростью нагрева 15 К/мин при постоянной откачке выделяющихся газов из объема рабочей камеры и регистрации парциальных давлений газа в камере. Выделение  $H_2$  и  $D_2$  молекул

измерялось квадрупольным масс-спектрометром RGA-100. При экспериментах были получены временные зависимости изменения парциальных давлений газа в вакуумной камере установки в результате газовой выделения из образцов вольфрама в процессе линейного нагрева исследуемых образцов от 390 К до 1500 К.

### Результаты и их обсуждение

Для того чтобы получить такую дефектную структуру образцы вольфрама были облучены водородной плазмой при температурах 700°C, 1000°C и 1500°C. На рисунке 1 показана микроструктура поверхности вольфрама, облученного водородной плазмой при температурах 700°C, 1000°C и 1500°C. Из рисунка видно, что при облучении при  $T=700^\circ\text{C}$  на поверхности наблюдается изменение рельефа в результате неоднородного травления поверхности. Образующийся рельеф состоит из хаотически расположенных выступов и впадин различных форм. Развитие рельефа на поверхности вольфрама за счет разных скоростей эрозии соседних участков при плазменном облучении связано с тем, что различными образом ориентированные поверхностные кристаллы характеризуются различными коэффициентами распыления. В образцах вольфрама, облученных при  $T=1000$  и  $1500^\circ\text{C}$  степень развития рельефа невысокое по сравнению с образцом вольфрама, облученном при  $T=700^\circ\text{C}$ . Однако в этих образцах наблюдаются мелкие трещины, при этом с ростом температуры размер и количества трещин увеличивается.

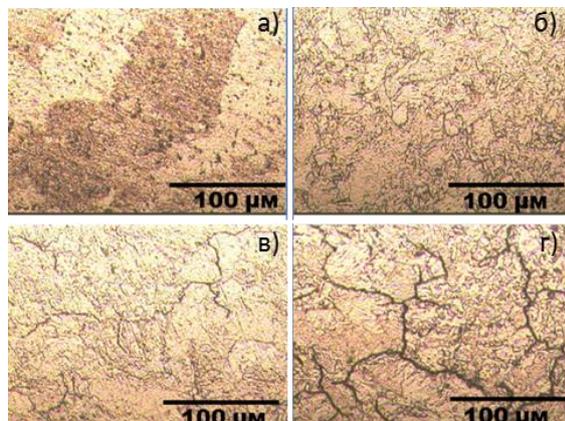


Рис. 1. Микроструктура поверхности вольфрама, облученного водородной плазмой при  $T=700^\circ\text{C}$  (а),  $T=1000^\circ\text{C}$  (б) и  $T=1500^\circ\text{C}$  (в)

Изучение накопления газов в образцах вольфрама при облучении проведены методом термодесорбционной спектроскопии.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости выделения  $\text{H}_2$  (а.е.м. 2) при нагреве пустого тигля, образца W-H-1 и образца W-D-1 со скоростью 15 К/мин. Анализируя графики газовой выделения  $\text{H}_2$ , представленные на рисунке 2, можно отметить, что заметного выделения водорода при нагреве исследуемых образцов не наблюдается, мало того, интегральное фоновое выделение из тигля превышает по величине значение инте-

грального выделения этих газов в экспериментах с образцами. Таким образом, выделение газов  $\text{H}_2$  из образцов зафиксировать в ТДС экспериментах не удалось. Это, возможно, связано с тем, что температура облучения высокая, что превышает температуру тигля, при которой происходит максимальное выделение водорода.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости газовой выделения дейтерия. Из рисунка видно, что в графике газовой выделения  $\text{D}_2$  (а.е.м. 4) присутствует явно выраженный пик, соответствующий выделению  $\text{D}_2$  из образца, облученного дейтериевой плазмой, при температуре образца 1223 К. Температура образца вольфрама, при которой происходит максимальное выделение дейтерия, близко к температуре облучения образца.

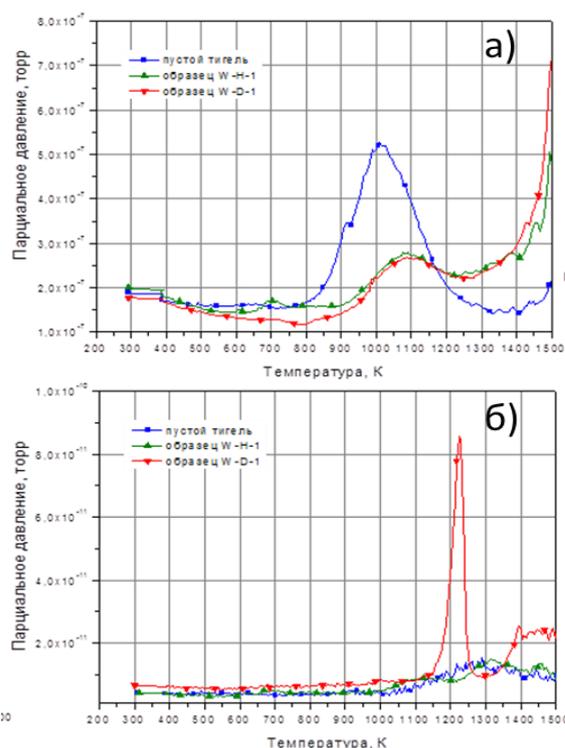


Рис. 2. Зависимость изменения парциального давления водорода (а.е.м 2) (а) и  $\text{D}_2$  (а.е.м 4) (б) от температуры тигля (образца) в рабочей камере экспериментальной установки

На рисунке 3 показаны результаты, полученные на оптико-эмиссионном спектрометре. Видно, что в поверхностном слое до глубины 7 мкм накапливается водород. При этом в образцах, облученных дейтериевой плазмой, наблюдается накопление углерода. Как видно из графиков, распределение водорода на глубине 0.2-0.3 мкм наблюдается явно выраженный пик, который связан с накоплением водорода преимущественно у поверхности. Затем происходит спад интенсивности. А у образца вольфрама, облученного дейтериевой плазмой, пик интенсивности наблюдается на глубине 2 мкм, и глубина распределения водорода меньше по сравнению с образцами, облученными водородной плазмой. При этом, учитывая результаты ТДС-анализа, можно предпо-

жить, что наблюдаемый пик водорода соответствует пику дейтерия, так как спектрометр тлеющего разряда не позволяет определять изотопы.

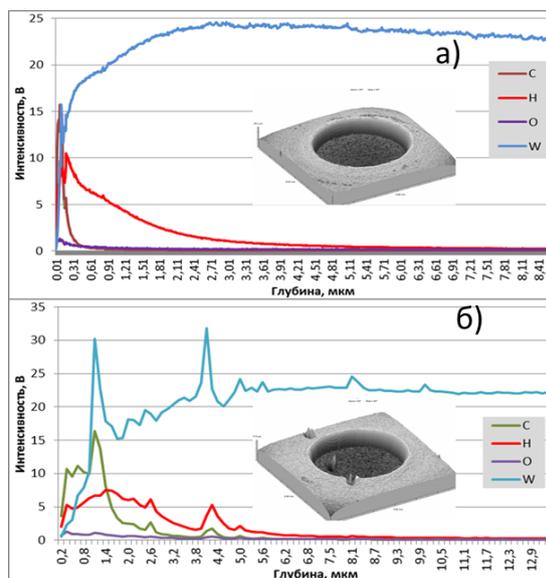


Рис. 3. Прифилы распределения интенсивности выхода водорода для образцов вольфрама, облученных водородной и дейтериевой плазмой

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что, несмотря на то, что температура облучения близка к температуре максимального газовыделения, в поверхностном слое накапливается дейтерий. Возможно, это связана с дефектной структурой, которая образовалась во время облучения при высоких температурах  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . При такой температуре нагрева в поверхностном слое необлученного вольфрама не накапливается такое количество дейтерия.

### Закключение

Таким образом, установлено, что при облучении вольфрама наблюдается изменение рельефа в результате неоднородного травления поверхности. При этом степень изменения рельефа и

структуры поверхностного слоя облученных образцов зависят от температуры облучения. Металлографический анализ показал, что при облучении образцов вольфрама при  $T=1000$  и  $1500^{\circ}\text{C}$  степень развития рельефа невысокая по сравнению с образцом вольфрама, облученном при  $T=700^{\circ}\text{C}$ . Однако на этих образцах наблюдаются мелкие трещины.

В связи с этим, нами были изучены накопление водорода и дейтерия на дефектах в виде мелких трещин, образующихся в вольфраме при высоких температурах облучения водородной и дейтериевой плазмой. Проведенный термодесорбционный анализ образцов вольфрама, облученных водородной и дейтериевой плазмой при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ , показал, что поверхность вольфрама насыщается дейтерием, а насыщения водородом не наблюдается.

Сравнение данных, полученных методами термодесорбционной спектрометрии и оптико-эмиссионной спектрометрии, дает основание полагать, что образовавшаяся во время облучения дефектность структуры приводит к накоплению дейтерия в поверхностном слое вольфрама, не смотря на высокую температуру облучения.

### Список литературы

1. Pitts R.A., Carpentier S., Escourbiac F., et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. 48-56.
2. Philipps V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices. Ibid. 2011. V. 415. S2-S9.
3. Shimada M., Pitts R., Loarte A., et al. ITER research plan of plasma-wall interaction. Ibid. 2009. V. 390-391. P. 282-285.
4. Ueda Y., Coenen J.W., De Temmerman G., et al. Research status and issues of tungsten plasma facing materials for ITER and beyond. Fusion Eng. Des. 2014. V. 89. P. 901-906.
5. Federici G., Skinner C. H., Brooks J. N., et al. // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. P. 1967.
6. Tobita K., Nishio S., Enoeda M., et al. // Fusion Eng. Des. 2006. V. 81. P. 1151.
7. Kurnaev V., Kolodeshnikov A., Tulenbergenov T., Sokolov I. Investigation of plasma-surface interaction at plasma beam facilities // Journal of Nuclear Materials. 2015. V. 463. P. 228-232.
8. Кульсартов Т.В., Тажибаева И.Л., Гордиенко Ю.Н., и др. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2014. № 2. С. 27-37.

## CAPTURE OF HYDROGEN AND DEUTERIUM IN TUNGSTEN WHEN IRRADIATION WITH PLASMA BEAM

B.K. Rakhadilov, M.K. Skakov

National Nuclear Center, 071100 Kurchatov, Kazakhstan, rakhadilovb@mail.ru, skakovmk@mail.ru

The paper devotes to study of hydrogen and deuterium storage and research of capturing hydrogen and deuterium in tungsten samples irradiated with plasma beam. The paper shows that some changes occur in the surface like relief propagation caused by heterogeneous surface etching after irradiation with hydrogen plasma. Ratio of change in relief and structure of irradiated samples' surface layer herewith depends on the irradiation temperature. Hydrogen and deuterium storage in tungsten have been studied while their irradiation with hydrogen and deuterium plasma. Thermo-desorption analysis of tungsten samples irradiated with hydrogen and deuterium plasma at  $1000^{\circ}\text{C}$  degrees showed that tungsten surface became saturated with deuterium and did not become saturated with hydrogen. Results obtained in Opto-emission spectrometer showed hydrogen accumulation on the surface layer of tungsten samples irradiated with hydrogen and deuterium plasma up to  $7\ \mu\text{m}$  deep. In samples herewith, irradiated with hydrogen plasma at the depth of  $0,2-0,3\ \mu\text{m}$  there is a clearly visible peak related to hydrogen near-surface accumulation. Then the intensity is declined. Tungsten sample irradiated with deuterium plasma, intensity peak is observed at the depth of  $2\ \mu\text{m}$ ; hydrogen distribution depth is smaller than by the samples irradiated with hydrogen plasma. The data obtained by emission spectrometry and thermo-desorption spectrometry verified, that the basic share of captured deuterium is accumulated at the depth of up to  $7\ \mu\text{m}$ .

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$ С ФОТОАККУМУЛИРУЮЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ

Л.Ю. Садовская<sup>1</sup>), Т.В. Свиридова<sup>1</sup>), А.И. Кокорин<sup>2</sup>), И.И. Азарко<sup>1</sup>),  
Н.М. Лапчук<sup>1</sup>), В.Б. Оджаяев<sup>1</sup>), Д.В. Свиридов<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, sviridov@bsu.by, odzhaev@bsu.by

<sup>2</sup>)Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина 4, 119991 Москва, Россия, kokorin@chph.ras.ru

Продемонстрирована возможность накопления фотоиндуцированных зарядов в наногетероструктурных пленках  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$  за счет образования водородных бронз, которые, окисляясь за счет взаимодействия с молекулярным кислородом, придают поверхности экспонированных пленок окислительную активность, сохраняющуюся в течение длительного времени (до 4 ч) в темновых условиях после прекращения облучения.

### Введение

Среди эффектов, обусловленных действием электромагнитного излучения на широкозонные оксиды ( $\text{TiO}_2$ , др.), особое место занимает генерация активных форм кислорода при участии как основных, так и неосновных фотогенерированных носителей заряда, что открывает возможность создания широкого круга самоочищающихся и самостерилизующихся материалов [1, 2]. Основным недостатком фотокаталитических систем такого рода, во многом ограничивающим их широкое практическое использование, является то обстоятельство, что они сохраняют свою активность только непосредственно в условиях активного (ультрафиолетового) облучения. В свою очередь, комбинирование диоксида титана (как фотогенерирующей компоненты) и оксидов переходных металлов (в частности,  $\text{MoO}_3$ ), у которых редокс-активность сочетается со слоистым строением, создающим благоприятные условия для ионного транспорта в твердой фазе, создает условия для накопления фотоиндуцированного заряда в виде водородных бронз переменного состава [3]. Поскольку темновое окисление фотовосстановленных редокс-активных оксидов кислородом воздуха сопровождается генерацией активных форм кислорода [4], то такое фотоаккумулятивное зарядов обеспечивает сохранение высокой окислительной активности поверхности фотоаккумулятивных гетерогенных фотокатализаторов в течение длительного времени после облучения.

Цель настоящей работы – изучение кинетики и механизма накопления и расходования фотогенерированных зарядов и природы наведенной окислительной активности в случае наногетерогенных пленочных фотокатализаторов  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$ .

### Результаты и их обсуждение

Наноструктурированные пленки  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$  наносили пульверизацией коллоидного раствора  $\text{TiO}_2$  (размер частиц 4 нм), содержащего частицы гексагонального  $\text{MoO}_3$  размером ~100 нм (синтезирован сольвотермическим методом [3]) на стеклянную подложку, нагретую до 200°C. Полученные пленки подвергались термообработке при 450°C в течение 1 ч на воздухе. Для определения окислительной способности пленочных фотокатализаторов в условиях УФ-облучения, либо в

темновых условиях, использовалась реакция фотоокисления красителя Родамин 6Ж. Источником УФ-излучения служила лампа Philips HPK 125 W (интенсивность светового потока ~10 мВт/см<sup>2</sup>). Фотоиндуцированные биоцидные свойства пленок  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$  оценивались с использованием культуры микроорганизмов *E.coli* (концентрация ~2·10<sup>5</sup> КОЕ/мл) методом подсчета колоний.

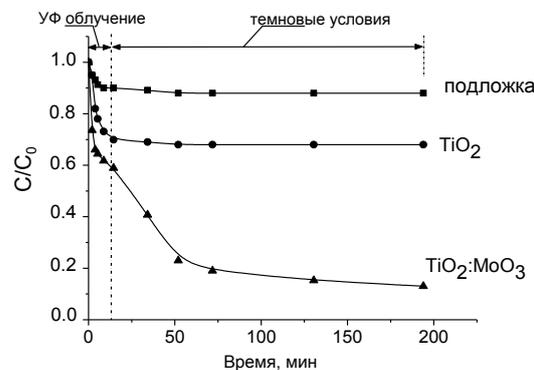


Рис. 1. Изменение относительной поверхностной концентрации зондового красителя Родамин 6 Ж при облучении и в темновых условиях в случае стеклянной подложки и пленочных фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$

Как видно из рис. 1, пленки  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$  демонстрируют выраженную окислительную активность не только в условиях облучения, но и сохраняют ее в течение длительного времени после прекращения облучения (окисление зондового красителя продолжается в темновых условиях). Исследования методом ЭПР показали (рис. 2а), что УФ-облучение сопровождается накоплением восстановленных форм оксида молибдена (парамагнитных центров  $\text{Mo(V)}$ ). Фотогенерированные центры  $\text{Mo(V)}$  ограниченно стабильны и постепенно деградируют (окисляются) в контакте с воздушной средой (рис. 2б). Этот процесс контролируется диффузией заряд-компенсирующих ионов (протонов) в межслоевых объемах гексагонального  $\text{MoO}_3$  и характеризуется константой скорости ~50 мин<sup>-1</sup>.

При этом по данным фотолюминесцентных измерений свечение люминола при приведении его раствора в контакт с поверхностью предварительно экспонированного фотокатализатора  $\text{TiO}_2:\text{MoO}_3$  наблюдается только в присутствии

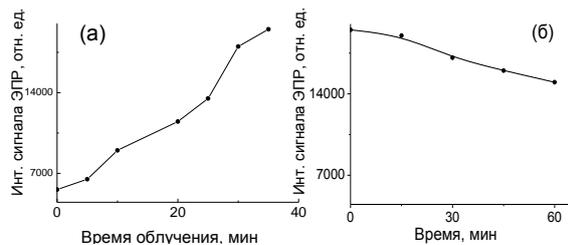


Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала ЭПР в процессе УФ-облучения (а) и в контакте с кислородом воздуха (б). Источник сигнала – центры Mo(V)

ионов  $Fe^{2+}$  (рис. 3). Это позволяет заключить, что продуктом окисления фотовосстановленного оксида молибдена являются гидропероксиды, способные придавать экспонированной поверхности фотокатализатора окислительную активность и, соответственно, патофизиологические свойства.

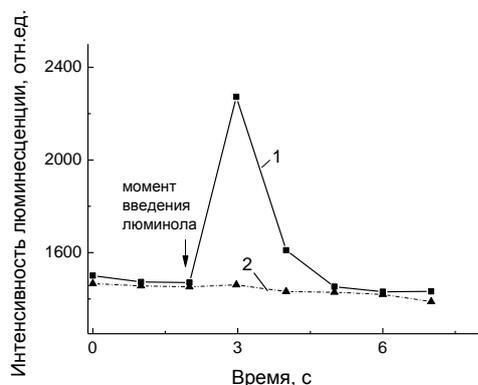


Рис. 3. Изменение интенсивности люминесценции во времени при контакте экспонированной пленки  $TiO_2:MoO_3$  с водным раствором люминола: содержащего  $Fe(II)$  (1); не содержащего соединений, конвертирующих перексо-соединения в активные формы кислорода (2).

Как видно из рис. 4, предварительно экспонированная пленка  $TiO_2:MoO_3$  через 4 ч после облучения сохраняет способность инактивировать патогенные микроорганизмы (количество колоний бактерий, выросших на поверхности облученного фотокатализатора  $TiO_2:MoO_3$  на порядок меньше количества выросших на необлученной поверхности).

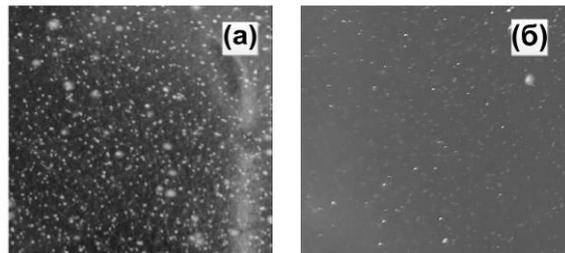


Рис. 4. Микроскопическое изображение колоний *E. coli*, сформировавшихся в результате инкубирования на поверхности фотокатализатора  $TiO_2:MoO_3$ : до облучения (а); предварительно облученного в течение 30 мин, а затем выдерживавшегося в темновых условиях в течение 4 ч до момента внесения микроорганизмов (б)

### Заключение

Таким образом, под действием УФ-облучения на поверхности наногетерогенного фотокатализатора  $TiO_2:MoO_3$  протекает целый ряд редокс-превращений, включающих фотовосстановление  $MoO_3$  с образованием водородных бронз  $H_xMoO_3$  и их последующее постепенное окисление молекулярным кислородом с образованием перексо-соединений, что обеспечивает сохранение патофизиологической активности облученной поверхности в течение 4 часов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-53-00136-Бел-а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X16P-074).

### Список литературы

1. Fujishima A., Rao T.N., Truk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. № 1. P. 1-21.
2. Shchukin D.G., Sviridov D.V. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. № 7. P. 23-26.
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. Свиридова Т.В., Садовская Л.Ю., Кокорин А.И., Константинова Е.А., Агабеков В.Е., Свиридов Д.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 81-87.

## NANOSTRUCTURED FILMS $TiO_2:MoO_3$ WITH THE PHOTOACCUMULATION FUNCTION

L. Sadovskaya<sup>1</sup>, T. Sviridova<sup>1</sup>, A. Kokorin<sup>2</sup>, I. Azarko<sup>1</sup>, N. Lapchuk<sup>1</sup>, V. Odzhaev<sup>1</sup>, D. Sviridov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, odzhaev@bsu.by

<sup>2</sup>N. Semenov Institute of Chemical Physics RAN, 4 Kosygina str., 119991 Moscow, Russia

The possibility of effective accumulation of photoinduced charges in nanoheterostructured  $TiO_2:MoO_3$  films as the result of formation of hydrogen bronzes which interacting with molecular oxygen impart the oxidation activity to the surface of the exposed photocatalysts, this activity remaining for a long time (for 4 h) under dark conditions.

# РАДИАЦИОННЫЕ ЭКРАНЫ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Вi И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Д.И. Тишкевич<sup>1</sup>), С.С. Грабчиков<sup>1</sup>), С.Б. Ластовский<sup>1</sup>),  
Л.С. Цыбульская<sup>2</sup>), В.С. Шендюков<sup>2</sup>), А.В. Труханов<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, dashachushkova@gmail.com, gss@physics.by, lastov@physics.by, truhanov86@mail.ru

<sup>2</sup>)Белорусский государственный университет, НИИ физико-химических проблем, ул. Ленинградская 14, 220006 Минск, Беларусь, tsybul@bsu.by, schendi@mail.ru

Современные изделия микронной техники широко применяются в ракетно-космической, авиационной, военной и атомной технике. Однако, они весьма чувствительны к воздействию различных ионизирующих излучений (электроны, протоны, тяжелые заряженные частицы, рентгеновское и гамма излучения). В настоящее время спектр синтезируемых материалов достаточно широк, ряд из них может быть перспективен для использования в качестве экранов радиационной защиты. В качестве материала экранов, эффективно поглощающих высокоэнергетические излучения, обычно используют тяжелые элементы. Наиболее широко используемый тяжелый металл – свинец, однако он обладает рядом недостатков. Висмут является нетоксичным и обладает невысокой стоимостью, а широкие технологические возможности получения делают его весьма актуальным для применения в качестве материала радиационной защиты. Изучена эффективность радиационной защиты экранов на основе висмута при облучении электронами с энергией 1.6-1.8 МэВ. Эффективность ослабления электронного потока оценивалась по изменению вольтамперных характеристик тестовых МОП-транзисторных структур, расположенных за экранами и без экранов. Установлено, что оптимальными, с точки зрения эффективности защиты и массогабаритных параметров, являются экраны висмута, характеризующиеся значениями приведенной толщины 2 г/см<sup>2</sup> и коэффициентом ослабления равным 156.

## Введение

Современные изделия полупроводниковой и микронной техники широко применяются в ракетно-космической, авиационной, военной и атомной технике. Однако они весьма чувствительны к воздействию различных ионизирующих излучений (электроны, протоны, тяжелые заряженные частицы, рентгеновское и гамма излучения) [1]. В связи с этим проблема обеспечения эксплуатационной надежности радиоэлектронных приборов и аппаратуры в условиях радиационных воздействий стоит перед многими инженерами и разработчиками техники, эксплуатируемой как в наземных условиях, так и в условиях космического пространства.

В настоящее время спектр синтезируемых материалов достаточно широк, ряд из них может быть перспективен для использования в качестве экранов радиационной защиты [2-4]. С целью защиты от электронного, рентгеновского и гамма-излучений обычно используют алюминий, железо, медь, вольфрам, свинец, силикатное стекло и др. В качестве материала экранов, эффективно поглощающих высокоэнергетические излучения, обычно используют тяжелые элементы. Наиболее широко используемый тяжелый металл – свинец. Это высокотоксичный материал с высокими значениями плотности ( $\rho=11.35$  г/см<sup>3</sup>). Применение его создает значительные трудности для экологической обстановки при производстве и утилизации изделий радиационной защиты. Висмут относится к рассеянным элементам с содержанием  $2 \cdot 10^{-5}$  % в земной коре и обладает рядом необычных физико-химических свойств. Нетоксичность и невысокая стоимость висмута, широкие технологические возможности его получения делают весьма актуальным применение висмута в качестве материала радиационной защиты.

## Методика эксперимента

Осаждение покрытий висмута производили из перхлоратного электролита висмутирования при следующих условиях и составах раствора: висмут (III) гидроксид – 45 г/л, концентрированная 65% хлорная кислота - 225 мл/л, желатин 0,3-0,5 г/л, вода дистиллированная – до 1 л, температура 20-25°C, рабочая плотность тока 2.4-3.0 А/дм<sup>2</sup>. Анод – висмутовые стержни. Изготовлена партия экспериментальных образцов экранов – шесть образцов висмута с толщинами 972, 1340, 1598, 1952, 2236, 2640 мкм (№ 1-6). В качестве подложек использовались алюминиевые пластины размерами 40x40x0.4 мм.

Облучение образцов проводилось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4. Номинальная энергия электронов после окна вывода составляла  $E_e = 4$  МэВ, флюенс  $\Phi = (0.5-50) \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Плотность потока электронов контролировалась с помощью цилиндра Фарадея и составляла  $4 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

Как известно [5], при радиационном воздействии коэффициент ослабления излучения веществом (по поглощенной дозе) существенно зависит от энергетического спектра излучения. Для приближения характеристик спектра электронов ускорителя ЭЛУ-4 к спектру электронов радиационного пояса Земли (РПЗ) между мишенью и окном вывода электронов устанавливалась дюралюминиевая пластина толщиной 5 мм (рис. 1). Пучок электронов, выходящий из окна вывода ускорителя, падает на заземляющий дюралюминиевый экран и далее, с энергией 1.6-1.8 МэВ и сопутствующим тормозным излучением, направляется на исследуемый радиационный (защитный) экран, за которым установлен тестовый образец.

Коэффициент ослабления потоков электронов радиационными экранами определяли из отношения

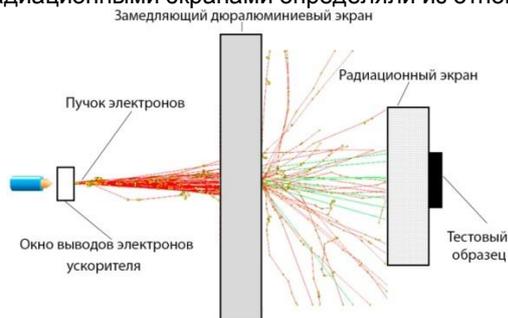


Рис. 1. Схема испытаний радиационных экранов

ния флюенсов падающего на экран и прошедшего через экран потоков электронов. В качестве тестовых структур использовались транзисторные МОП-структуры (элементы логических КМОП ИМС IN74AC04N производства ОАО «Интеграл»).

Поглощенная доза определялась по величине сдвига ВАХ, а именно – изменению падения порогового напряжения ( $\Delta U$ ) при токах утечки  $I_c = 10^{-7}$  А для р-МОПТ. Эффективность экранирования определялась по изменению ВАХ, а именно – порогового напряжения для р-МОПТ, расположенных за экраном и без экрана. Значения коэффициента экранирования (коэффициента ослабления) ( $K_3$ ) определяли из соотношения:

$$K_3 = \Phi / \Phi_0, \quad (1)$$

где  $\Phi$  – флюенс электронов, соответствующий параметрическому отказу тестовой приборной структуры, защищенной экраном;  $\Phi_0$  – флюенс электронов, соответствующий параметрическому отказу тестовой приборной структуры без экрана.

Параметрический отказ фиксировался при изменении порогового напряжения  $\Delta U = 0.05$  В.

### Результаты испытаний экранов

Общим в изменении сток-затворных характеристик ВАХ тестовых структур р-МОПТ при облучении электронами является сдвиг в сторону отрицательных значений напряжения с ростом дозы облучения. Изменения характеристик транзисторов связаны с захватом свободных носителей заряда на глубокие центры в объеме диэлектрика с образованием поверхностных состояний на границах раздела диэлектрик-полупроводник. Захват носителей заряда в объеме  $\text{SiO}_2$  и на уровни поверхностных состояний вызывает сдвиг пороговых напряжений, а увеличение плотности поверхностных состояний приводит к дополнительному рассеянию подвижных носителей заряда и к уменьшению крутизны сток-затворной ВАХ МОПТ.

На рисунке 2а представлена зависимость сдвига порогового напряжения  $\Delta U$  (по абсолютной величине) от флюенса электронного облучения незащищенной экраном тестовой структуры. Из полученных результатов был определен флюенс электронов, при котором наступает параметрический отказ незащищенного экраном р-МОПТ. Фиксируемому значению параметрическо-

го отказа  $\Delta U = 0.05$  В соответствует флюенс электронов порядка  $\Phi_0 = 2.3 \cdot 10^{12}$   $\text{см}^{-2}$ .

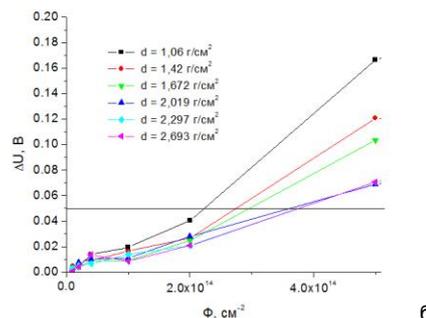
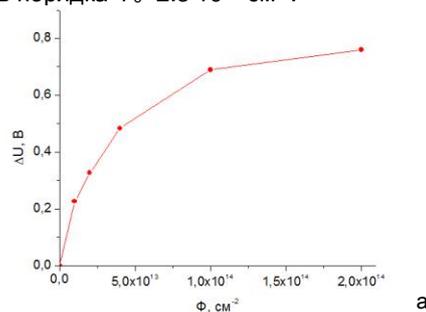


Рис. 2. Изменение порогового напряжения  $\Delta U$  для р-МОПТ при облучении электронами микросхемы, не защищенной экраном (а) и защищенной экранами на основе висмута с различной приведенной толщиной

На рисунке 2б показаны зависимости сдвига порогового напряжения при облучении электронами р-МОПТ, защищенных экранами на основе висмута. Для всех защищенных экранами МОПТ наблюдается рост  $\Delta U$  во всем исследуемом диапазоне флюенсов электронного облучения. Однако при одних и тех же значениях флюенса электронов изменения порогового напряжения существенно меньше для защищенных образцов по сравнению с незащищенными образцами. При этом данный эффект усиливается с увеличением толщины висмутового экрана. Из результатов, представленных на рисунке 2б, следует, что все используемые экраны обладают достаточно высокими значениями коэффициентов ослабления. Оценим из соотношения (1) величину  $K_3$  для тестовых структур при условии параметрического отказа при  $\Delta U = 0.05$  В. Результаты расчетов значений  $K_3$  образцов в зависимости от приведенной толщины приведены в таблице 1.

Таблица 1. Флюенс электронов, соответствующий параметрическому отказу ( $\Delta U = 0.05$  В) тестовой приборной структуры, и значения коэффициента эффективности экранирования  $K_3$  образцов экранов на основе висмута с различной приведенной толщиной

Номер экрана	Приведенная толщина экрана, г/см <sup>2</sup>	Значение $\Phi$ , см <sup>-2</sup>	$K_3 = \Phi / \Phi_0$
№ 7	1.1	$2.2 \cdot 10^{14}$	95
№ 8	1.4	$2.7 \cdot 10^{14}$	117
№ 9	1.7	$3.0 \cdot 10^{14}$	130
№ 10	2.0	$3.6 \cdot 10^{14}$	156
№ 11	2.3	$3.8 \cdot 10^{14}$	162
№ 12	2.7	$3.8 \cdot 10^{14}$	165

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, значения  $K_3$  увеличиваются с ростом приведенной толщины экранов. При этом увеличение толщины висмута до значений  $d_{пр} = 2.0 \text{ г/см}^2$  значительно сильнее отражается на изменении  $K_3$ , чем при  $d_{пр} > 2.0 \text{ г/см}^2$ .

Анализ полученных результатов показывает, что уже при толщине экрана  $d_{пр}=1.7 \text{ г/см}^2$  достигается ослабление накопленной образцом дозы в  $K_3 = 130$  раз. Чрезмерное наращивание толщины висмута не дает явного выигрыша в радиационно-защитных свойствах экранов. Можно заключить, что наиболее оптимальными для защиты от электронов с точки зрения массогабаритных параметров являются экраны с толщинами висмута порядка  $1.7\text{-}2.0 \text{ г/см}^2$ .

Наблюдаемый в эксперименте характер зависимостей  $K_3(d_{пр})$  обусловлен взаимодействием электронов и тормозного излучения с веществом. Последнее обладает высокой проникающей способностью, и защита от него изделий электронной техники с помощью экранов локальной защиты становится малоэффективной. Поэтому при достижении определенных значений приведенной толщины экранов ( $d_{пр} \approx 2 \text{ г/см}^2$ ) и дальнейшем ее росте ход зависимостей  $\Delta U = \Delta U(\Phi)$  для  $d_{пр} = 2.0, 2.3$  и  $2.7 \text{ г/см}^2$  практически совпадает (рис. 26), и значения  $K_3$  незначительно отличаются друг от друга (табл. 1).

### Заключение

Исследования радиационно - защитных свойств экранов на основе висмута при облучении тестовых структур р-канальных МОПТ (элементов КМОП ИМС) электронами с энергией 1.6-

1.8 МэВ и экспозиционными дозами до  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  показали, что с ростом значений приведенной толщины  $d_{пр}$  от 1.1 до  $2.7 \text{ г/см}^2$  величина коэффициента эффективности экранирования  $K_3$  возрастает от 95 до 165. Наиболее оптимальными, с точки зрения массогабаритных параметров, являются значения  $d_{пр}$  порядка  $1.7\text{-}2.0 \text{ г/см}^2$ . Увеличение толщины экранов более  $2 \text{ г/см}^2$  не ведет к существенному росту  $K_3$ , что обусловлено преимущественным вкладом в поглощенную дозу защищаемых образцов тормозного излучения.

### Список литературы

1. Spratt J.P., Passenheim B.C., Leadon R.E., Clark S. Strobel D.J. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1997. V. 44. № 6. P. 2018-2025.
2. Борц Б.В., Марченко И.Г., Бездверный П.Н. Моделирование прохождения электронов через слоистый композиционный материал // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2009. Т. 94. № 4-2. С. 175-177.
3. Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов А.В. Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем. М.: Энергоатомиздат, 1988. 256 с.
4. Nikiforov A.Y. Chumakov A.I. Simulation of Space Radiation Effects in Microelectronic Parts // Effects of Space Weather on Technology Infrastructure. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 165-184.
5. Уланова А.В., Согоян А.В., Чумаков А.И. и др. Особенности оценки радиационной стойкости микросхем в специализированных защитных корпусах. // МЭС-2012.

## RADIATION SHIELDS FOR SEMICONDUCTOR DEVICES BASED ON ELECTROLYTICALLY DEPOSITED Bi COATINGS AND THEIR EFFECTIVENESS OF ELECTRON IRRADIATION PROTECTION

D. Tishkevich<sup>1)</sup>, S. Grabchikov<sup>1)</sup>, S. Lastovskii<sup>1)</sup>, L. Tsybulska<sup>2)</sup>, V. Shendyukov<sup>2)</sup>, A. Trukhanov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,

19 P. Brovki str., 220072 Minsk, Belarus,

dashachushkova@gmail.com, gss@physics.by, lastov@physics.by, truhanov86@mail.ru

<sup>2)</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaya str., 220006 Minsk, Belarus, tsybul@bsu.by, schendi@mail.ru

The microelectronic products are widely used in aerospace, aviation, military and nuclear engineering. However, they are very sensitive to the various ionizing radiations (electrons, protons, heavy charged particles, X-ray and gamma radiation). The common used material for radiation protection is lead. In recent years, bismuth deposition has become an interesting subject for the electrochemical community because of bismuth's unique electrical, physical and chemical properties.

The protection efficiency of shields based on bismuth under 1.6-1.8 MeV electron irradiation energy was measured. The electron beam attenuation efficiency was estimated by the changing of current-voltage characteristics of semiconductor test structures which were located behind the shields and without them. It has been determined that optimal protection effectiveness and mass-dimensional parameters have bismuth shields with  $2 \text{ g/cm}^2$  reduced thickness and 156 attenuation coefficient.

## СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ

А.А. Хомич<sup>1, 2)</sup>, А.А. Аверин<sup>3)</sup>, О.Н. Поклонская<sup>4)</sup>, А.И. Ковалев<sup>4)</sup>, М.В. Козлова<sup>5)</sup>,  
Р.А. Хмельницкий<sup>1, 6)</sup>, В.Г. Ральченко<sup>2, 7)</sup>, Н.А. Поклонский<sup>4)</sup>, А.В. Хомич<sup>1, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>2)</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>3)</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, alx.av@yandex.ru

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, poklonski@bsu.by

<sup>5)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>6)</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский пр. 53, 119991 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

<sup>7)</sup>Харбинский технологический институт, Харбин, Китай, vg\_ralchenko@mail.ru

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) центра Н19 (бесфононная линия (БФЛ) на 580 нм), образующегося в результате высокотемпературных вакуумных отжигов ионно-имплантированных или облученных быстрыми нейтронами природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов. Показано, что формирование центров Н19 имеет пороговый характер от уровня радиационного повреждения (РП) алмаза. Изучено влияние уровня РП, дефектно-примесного состава алмаза, температуры отжига, упругих напряжений, а также длины волны возбуждения на интенсивность и форму спектральной полосы ФЛ центра Н19.

### Введение

Формируемые в объеме алмаза фотоактивные центры (центры окраски) обладают высокой яркостью и стабильностью при комнатной температуре, высокой квантовой эффективностью, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, и являются перспективными для применения в различных областях квантовой фотоники, информатики и сенсорики [1]. На данный момент наиболее подробно изучены центры азот-вакансия (N–V) и кремний-вакансия (Si–V). Перспективы применения алмаза для создания одnofотонных эмиттеров стимулировали изучение ряда новых центров, дающих узкие полосы стабильной при комнатной температуре ФЛ в различных диапазонах видимого и ИК спектра. Так, недавно обнаружен новый перспективный центр окраски германий-вакансия (Ge–V) с бесфононной линией ФЛ на 2.0624 эВ (601 нм) [3-4] и центр Н19 с бесфононной линией ФЛ на 2.137 эВ (580 нм) [5]. Цель данной работы – исследование спектров ФЛ центра Н19 в зависимости от примесно-дефектного состава алмазов, длины волны возбуждения спектров ФЛ, температуры отжига и величины упругих напряжений в радиационно-поврежденных алмазах.

### Образцы

Исследованы поликристаллические алмазные пленки, осажденные на Si подложки из газовой фазы (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) и природные алмазы, облученные быстрыми нейтронами флюенсом от 1·10<sup>18</sup> до 5·10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup> [6], либо имплантированные ионами изотопов водорода с энергией 350 кэВ и дозами до 1.2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Ионная имплантация с последующим высокотемпературным отжигом – стандартная процедура [7] для формирования в ал-

мазе центров окраски в широком спектральном диапазоне. Спектры ФЛ и комбинационного рассеяния света (КР) измерялись при комнатной температуре на спектрометрах LABRAM HR (длины волны лазера λ = 473 и 488 нм) и Bruker Senterra Raman (λ = 532 нм).

### Оптические спектры

На рис. 1 и 2 показаны трансформации спектров ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного быстрыми нейтронами при высокотемпературных отжиге (в течение 1 часа при каждой температуре).

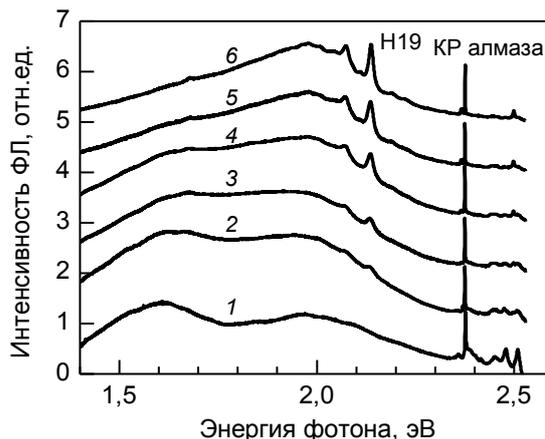


Рис. 1. Влияние отжига на спектры ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом 2·10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup>. Измерения проводились с ростовой стороны после отжигов при температуре: 1080 °C (1), 1375 °C (2), 1465 °C (3), 1550 °C (4), 1650 °C (5) и 1680 °C (6). Спектры записаны при возбуждении образцов лазерным излучением на длине волны λ = 488 нм.

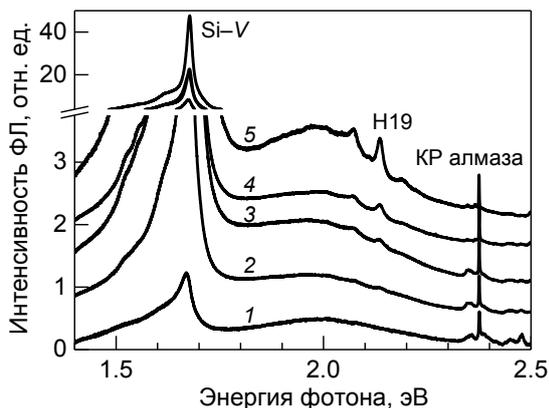


Рис. 2. Влияние отжига на спектры ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Измерения проводились с нуклеативной стороны после отжига при температуре: 1080 °C (1), 1375 °C (2), 1465 °C (3), 1550 °C (4) и 1680 °C (5). Спектры записаны при возбуждении на  $\lambda = 488 \text{ нм}$

По мере повышения температуры отжига интенсивность ФЛ центра H19 с бесфононной линией ФЛ на 2.137 эВ возрастает. Кроме того, в длинноволновой области спектров ФЛ, измеренных с ростовой стороны CVD-алмаза, на рис. 1 присутствует В-полоса радиационного происхождения с максимумом вблизи 1.6 эВ [8], тогда как в спектрах ФЛ, измеренных с нуклеативной стороны (рис. 2), доминирует полоса Si-V центра с максимумом на 737 нм (1.682 эВ).

Показано, что отжиг при высоких температурах приводит к уменьшению полуширин полос центра H19 (и Si-V полосы на рис. 2), а также к экспоненциальному росту интенсивности бесфононной линии полосы H19 по сравнению с амплитудой алмазного пика в спектрах КР.

Аналогичная полоса с бесфононной линией (БФЛ) на 2.137 эВ (580 нм) присутствует как в спектрах природных алмазов, облученных быстрыми нейтронами [5], а также в спектрах ФЛ имплантированных ионами дейтерия и отожженных при высокой температуре в вакууме [9] образцах CVD-алмаза (рис. 3). Судя по отношению интенсивностей полос ФЛ и алмазного пика в спектрах КР, эффективность возбуждения H19 при переходе от длины волны возбуждения ФЛ от 473 на 488 нм возрастает примерно в три раза, а при переходе к 532 нм – еще примерно в 8 раз (рис. 3).

Амплитуда и характер поведения данной полосы при отжигах не коррелируют ни с концентрацией и формой вхождения азота и кремния в исследовавшиеся алмазы, ни с содержанием исходного либо имплантированного водорода или дейтерия, что позволяет нам сделать вывод о собственной природе данного центра. Согласно классификации спектральных полос в алмазах [7], центр с бесфононной линией фотолюминесценции на 580 нм назван H19 (от irradiated and Heated) [5]. Для центра H19 характерен относительно невысокий фактор Хуанга–Рисса (~3.2).

На рис. 4 приведено сопоставление структуры фононных повторений центра H19 с фононной плотностью состояний (PDOS) алмаза [10]. Каждый пик выше 50 мэВ хорошо соответствует определенному экстремуму в PDOS алмаза. Фо-

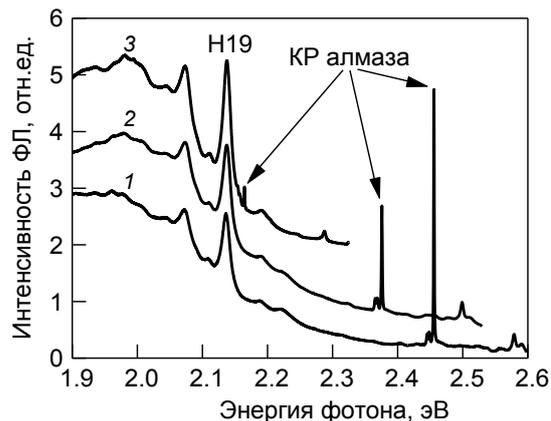


Рис. 3. Спектры ФЛ образца CVD-алмаза, имплантированного ионами дейтерия с дозой  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отожженного в вакууме при 1640 °C при возбуждении на 473 нм (1), 488 нм (2) и 532 нм (3) с ростовой стороны. На спектрах отмечены алмазный пик и полоса центра H19

нонные повторения с энергиями 27, 46 и 64 мэВ (рис. 4) присутствуют в спектрах центра H19, который также относится к радиационно-индуцированным [8]. Полосы на 126 и 155 мэВ (рис. 4) соответствуют энергиям LO и TO фононов в точке L зоны Бриллюэна, что может свидетельствовать об ориентации дефекта H19 вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  в кристаллической решетке алмаза.

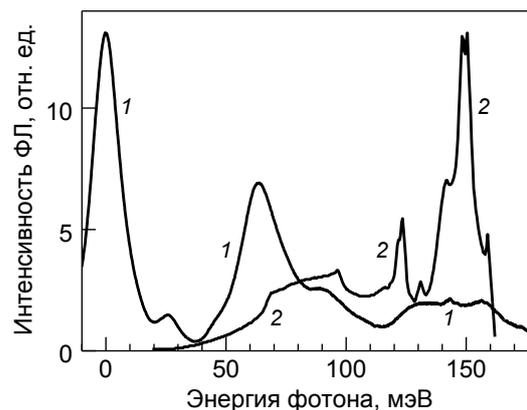


Рис. 4. Фононные повторения в спектрах ФЛ отожженного при 1680 °C природного алмаза, облученного нейтронами с флюенсом  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (1) и PDOS алмаза (2)

Высокотемпературный отжиг ионно-имплантированных CVD-алмазов приводит к графитизации межкристаллитных границ [9] в области максимального радиационного повреждения, вызывая локальные механические напряжения. Конфокальное картирование спектров ФЛ и КР в имплантированных ионами [D] CVD-алмазах позволило исследовать расщепление полосы ФЛ центра H19 (рис. 5а). По измеряемым в одних и тех же точках на поверхности образца величинам локальных напряжений (данные КР по расщеплению алмазного пика) определена зависимость положения полос ФЛ центра H19 от давления (рис. 5б). Зависимость положения компонент бесфононной линии центра H19 от уровня локального напряжения характерна для вакансионных (а не междуузельных) центров в алмазе [8,

11], что, в сочетании с анализом частот фононных повторений полосы H19, позволяет утверждать, что в состав центра H19 входит  $sp^2$ -гибридизированный углерод, а также не менее двух вакансий.

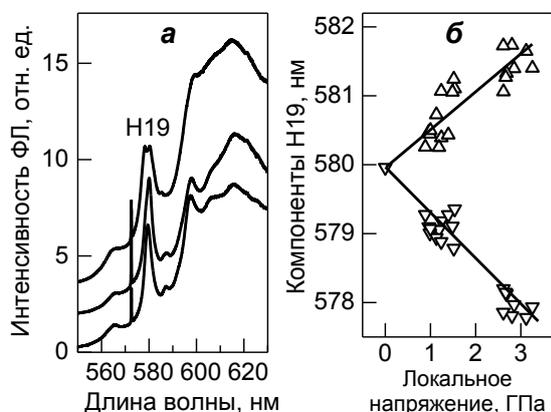


Рис. 5. (а) Спектры ФЛ образца CVD-алмаза, имплантированного ионами дейтерия с дозой  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отожженного в вакууме при  $1640^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Измерения ФЛ проведены в трех точках вблизи области локальной графитизации. Спектры измерены при возбуждении на 532 нм с ростовой стороны. (б) Положение максимумов компонент расщепленной БФЛ центра H19 в зависимости от величины локального механического напряжения, определенного по расщеплению алмазного пика КР ( $\approx 1332 \text{ см}^{-1}$ )

### Заключение

Изучено поведение центра H19 в спектрах ФЛ облученных быстрыми нейтронами или имплантированными ионами дейтерия CVD и природных алмазов, отожженных при температурах от  $1100$  до  $1700^\circ\text{C}$ . По мере повышения температуры

отжига относительная интенсивность полосы ФЛ центра H19 возрастает экспоненциально относительно амплитуды алмазного пика. Установлено, центр H19 имеет собственную (а не примесную) природу и на основании данных по спектральной форме полосы ФЛ, а также по зависимости положения компонент бесфононной линии центра H19 от уровня локального напряжения получены сведения по строению и ориентации центра H19 в алмазной решетке.

Работа выполнена частично при поддержке грантов 16-32-00068 и 17-52-04085 РФФИ, а также гранта Ф17РМ-091 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

1. Aharonovich I., Neu E. // Adv. Opt. Mater. 2014. V. 2. № 10. P. 911-928.
2. Ladd T.D., Jelezko F., Laflamme R. et al. // Nature. 2010. V. 464. № 7285. P. 45-53.
3. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 12882 (7 pp.).
4. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Khomich A.A. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2015. V. 42. № 6. P. 165-168.
5. Хомич А.А., Аверин А.А. // Нелинейный мир. 2017. № 2. С. 34-36.
6. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 033204 (4 pp.).
7. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 035024 (27 pp.).
8. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
9. Khomich A.V., Khmelnitsky R.A., Poklonski N.A. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. № 4. P. 600-609.
10. Bosak A., Krisch M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224305 (9 pp.).
11. Anastassakis E. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 249-258.

## PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF IRRADIATION-INDUCED DEFECTS IN DIAMOND

A.A. Khomich<sup>1, 2</sup>, A.A. Averin<sup>3</sup>, O.N. Poklonskaya<sup>4</sup>, A.I. Kovalev<sup>4</sup>, M.V. Kozlova<sup>5</sup>, R.A. Khmelnitsky<sup>1, 6</sup>, V.G. Ralchenko<sup>2, 7</sup>, N.A. Poklonski<sup>4</sup>, A.V. Khomich<sup>1, 6</sup>

<sup>1</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,

1 Vvedenskogo pl., 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

<sup>2</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, antares-610@yandex.ru

<sup>3</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,

31 Leninsky ave., 119071 Moscow, Russia, alx.av@yandex.ru

<sup>4</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, poklonski@bsu.by

<sup>5</sup>Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>6</sup>Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky ave, Moscow, Russia, roma@lebedev.ru

<sup>7</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, China, vg\_ralchenko@mail.ru

The photoluminescence spectra of the H19 center (zero phonon line (ZPL) at 580 nm), which is formed as a result of high-temperature vacuum annealing of ion-implanted or neutron-irradiated natural and CVD diamonds, are studied. It is shown that the formation of H19 centers has a threshold character from the radiation damage level of diamond. The influence of the radiation damage level, defect-impurity diamond composition, annealing temperature, elastic stresses as well as excitation wavelength on the intensity and shape of the photoluminescence spectral band of the H19 center is studied.

## О ПРИРОДЕ ПОЛОСЫ «1630 см<sup>-1</sup>» В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛМАЗОВ

А.А. Хомич<sup>1,2)</sup>, И.И. Власов<sup>2)</sup>, О.А. Шендерова<sup>3)</sup>, О.Н. Поклонская<sup>4)</sup>, А.Н. Деревяго<sup>4)</sup>,  
А.А. Аверин<sup>5)</sup>, А.Ф. Попович<sup>1,2)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>1,6)</sup>, С.А. Вырко<sup>4)</sup>, А.В. Хомич<sup>1,6)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>2)</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,

ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>3)</sup>Адамас Нанотехнолоджис Инк., Браунли Драйв 8100, 27617 Роли, Северная Каролина, США,  
oshenderova@adamasnano.com

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>5)</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, alx.av@yandex.ru

<sup>6)</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,

Ленинский просп. 53, 117924 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) различных радиационно-поврежденных алмазов и ультрадисперсных наноалмазов (УДА). Изучено влияние отжига на интенсивность и структуру полосы «1630 см<sup>-1</sup>». Показано, что в объемных алмазах при снижении уровня радиационного повреждения или отжига она распадается на несколько компонент и полностью отжигается при температурах выше 1000 °С, тогда как в УДА отжиг вплоть до 1200 °С не оказывает существенного влияния на ее форму и интенсивность.

### Введение

Полоса с максимумом вблизи 1630 см<sup>-1</sup> часто регистрируется в спектрах КР радиационно-поврежденных, дефектных алмазов и ультрадисперсных наноалмазов (УДА). Природа этой полосы пока остается дискуссионной. Согласно литературным данным, эта полоса отчетливо наблюдается в УДА независимо от технологии их получения [1]. Такая высокая частота не характерна ни для одной формы sp<sup>3</sup>-углерода, для которого максимальная возможная частота колебаний составляет около 1400 см<sup>-1</sup> [2]. Часть исследователей связывает эту полосу с наличием sp<sup>2</sup>-гибридизованного углерода в том или ином виде [3-4], локализованными междоузельными парами С=С, расщепленным [100] междоузелием, дефектом из двух вакансий, разделенных атомами углерода с sp<sup>2</sup>-гибридизацией (V-C=C-V), поверхностными дефектами или функциональными группами [5-8].

Цель работы – получить сведения о природе центров, ответственных за полосу «1630 см<sup>-1</sup>» в алмазах по данным о влиянии температуры отжига, а также степени радиационного повреждения на спектры КР алмазов.

### Образцы

Исследовались три группы образцов алмаза: (1) поликристаллическая CVD алмазная пленка, осажденная на Si подложку из газовой фазы (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>), и природный алмаз, облученные быстрыми нейтронами с флюенсом 2·10<sup>19</sup> и 1·10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup> соответственно; (2) природные алмазы, имплантированные ионами никеля (энергия 335 МэВ, флюенс 5·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>) и ксенона (энергия 130 МэВ, флюенс 6.5·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>); (3) УДА со средним размером кристаллов 6 нм, полученный детонационным методом из смеси тринитротолуол/гексоген и подвергнутый глубокой химической очистке от неупорядоченной углеродной sp<sup>2</sup>-фазы.

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре на спектрометрах LABRAM HR (длина волны лазера λ = 488 нм) и Nanofinder HE (λ = 532 нм).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные спектры КР радиационно-поврежденных алмазов в сопоставлении с УДА. В области ниже 1300 см<sup>-1</sup> наблюдается проявление фоновой плотности алмаза [9]. Алмазный пик (≈ 1332 см<sup>-1</sup>) или отсутствует, или ослаблен. В области выше 1400 см<sup>-1</sup> присутствует широкая ассиметричная полоса с максимумом вблизи 1630 см<sup>-1</sup>.

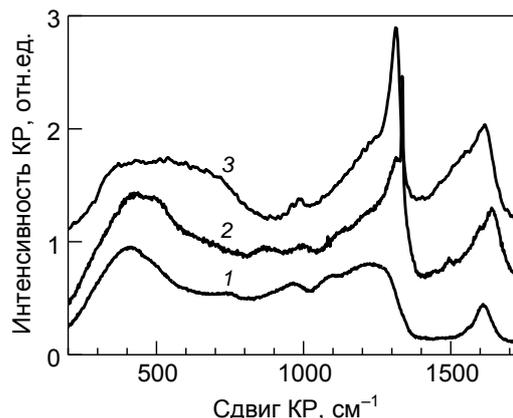


Рис. 1. Спектры КР: 1 – CVD-алмаза облученного нейтронами с флюенсом 2·10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup>, 2 – природного алмаза, имплантированного ионами Хе с энергией 130 МэВ (расчетная концентрация вакансий 1·10<sup>23</sup> см<sup>-3</sup>), и 3 – УДА со средним размером кристаллитов 6 нм (Спектры КР записаны при комнатной температуре при возбуждении алмаза излучением лазера на длине волны λ = 488 нм)

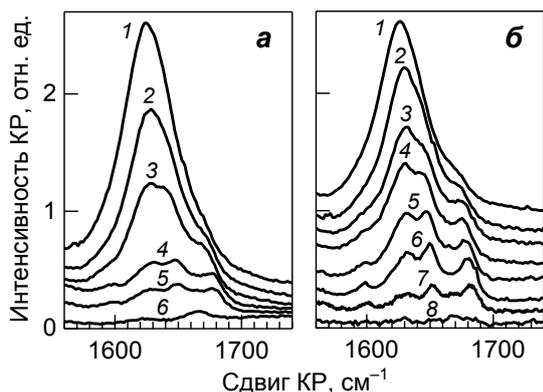


Рис. 2. Влияние вакуумного отжига на спектры КР алмазов, облученных быстрыми нейтронами: (а) с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , после отжига при температурах, °С (CVD-алмазы): 625 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 940 (5), 1005 (6); (б) природного алмаза с флюенсом  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , после отжига при температурах, °С (природный алмаз): 625 (1), 675 (2), 750 (3), 775 (4), 812 (5), 877 (6), 950 (7), 977 (8). (Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на  $\lambda = 488 \text{ нм}$ .)

Трансформации спектров КР при последовательных отжигах в вакууме CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , и природного алмаза, облученного нейтронами с флюенсом  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , представлены на рис. 2. При повышении температуры отжига (что эквивалентно снижению уровня радиационного повреждения) первоначально широкая полоса вблизи  $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$  разрешается в виде структуры, состоящей из нескольких полос с различающейся зависимостью интенсивности КР от температуры отжига. Происходит не только уменьшение полупиринов полос и их высокочастотное смещение, но и перераспределение интенсивностей отдельных полос. Отжиг при температурах выше  $1000 \text{ °C}$  практически полностью подавляет интенсивность большинства компонент полосы « $1630 \text{ см}^{-1}$ ».

Совместный анализ изменений спектров КР нейтронно-облученных алмазов при отжигах (рис. 2) и ионно-имплантированных алмазов в зависимости от уровня радиационного повреждения, выраженного в единицах расчетной концентрации вакансий (рис. 3) позволили выделить группу полос ( $1637, 1658 \text{ и } 1689 \text{ см}^{-1}$ ), изменяющихся несинхронно. Наличие нескольких компонент, пороговая зависимость интенсивности от концентрации вакансий и поведение при отжиге не согласуются с имеющимся в литературе предположением [8] о том, что данная полоса в спектрах КР обусловлена одиночными расщепленными [100] междоузлиями.

Поскольку в углеродных материалах колебания с частотами  $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$  характерны для одиночных C=C связей, то есть все основания утверждать, что центры, ответственные за полосу « $1630 \text{ см}^{-1}$ », локализованы преимущественно вблизи аморфизованных областей и являются прекурсорами графитизации подвергшихся радиационной обработке алмазов.

В УДА полосу  $1630 \text{ см}^{-1}$  чаще всего приписывают деформационным колебаниям OH-групп, адсорбированных на поверхности наночастиц

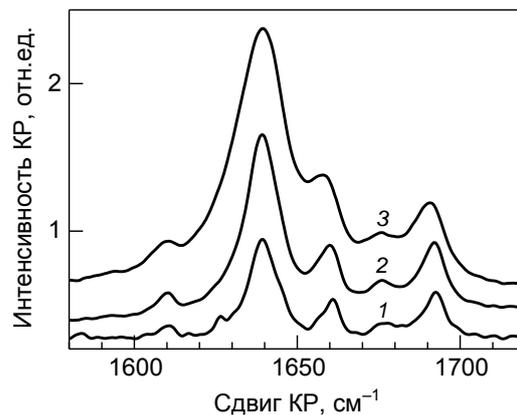


Рис. 3. Спектры КР природного алмаза, имплантированного ионами никеля с энергией  $335 \text{ МэВ}$  и флюенсом  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Спектр 1 соответствует расчетной концентрации вакансий  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , 2 –  $3.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и 3 –  $6.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на  $\lambda = 532 \text{ нм}$ )

[10]. Как известно, гидроксильные группы проявляются в ИК спектрах наноалмазов при температурах не выше  $200 \text{ °C}$ . Поэтому минимальные различия между спектрами, измеренными при  $400 \text{ °C}$  (спектр 2 на рис. 4) и при комнатной температуре после отжига при  $450 \text{ °C}$  (спектр 3 на рис. 4) опровергает такую интерпретацию.

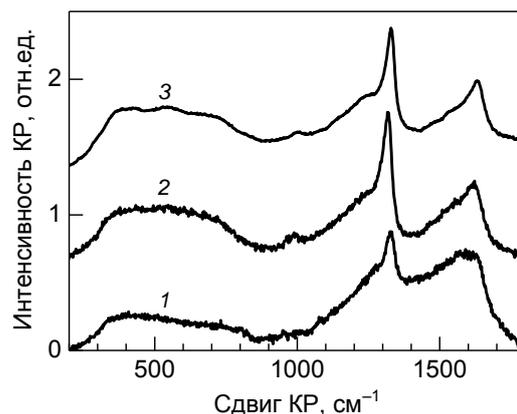


Рис. 4. Спектры КР порошка УДА: 1 – исходный, записан при комнатной температуре, 2 – записан при температуре  $400 \text{ °C}$  на воздухе, 3 – записан при комнатной температуре после отжига при  $450 \text{ °C}$  на воздухе в течение  $0.5 \text{ часа}$ . Длина волны возбуждения  $\lambda = 488 \text{ нм}$

Если в радиационно-поврежденных алмазах при уменьшении уровня радиационного повреждения полоса « $1630 \text{ см}^{-1}$ » распадается на несколько компонент и практически полностью исчезает при температурах выше  $1000 \text{ °C}$ , то в УДА ее поведение имеет совершенно иной характер. Отжиг в вакууме при температурах вплоть до  $1200 \text{ °C}$  (с последующим отжигом при  $450 \text{ °C}$  на воздухе для удаления формирующегося на поверхности УДА слоя  $sp^2$ -углерода) не приводит к ощутимым изменениям соотношения между отдельными компонентами спектров КР (рис. 5).

Обнаруженная неизменность формы полосы « $1630 \text{ см}^{-1}$ » в УДА после высокотемпературных отжигов, при которых происходит графитизация поверхности кристаллитов, позволяет нам утвер-

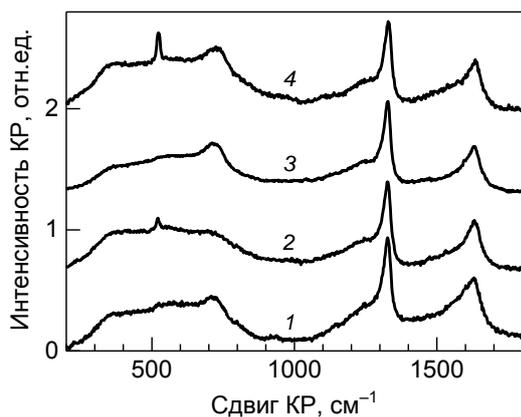


Рис. 5. Спектры КР порошка УДА, отожженного в вакууме при 900 °С (1), 1000 °С (2), 1100 °С (3) и 1200 °С (4) с последующим отжигом на воздухе при 450 °С. (Спектры записаны на воздухе при комнатной температуре с возбуждением на  $\lambda = 488$  нм)

ждать, что эта полоса обусловлена не поверхностными, а объемными дефектами. Это хорошо согласуется с данными о том, что полоса на  $1630\text{ см}^{-1}$  в спектрах КР УДА слабо зависит от химической обработки и отжигов, например, от окисления на воздухе либо фторирования [11-12]. Судя по полученным данным, эта полоса обусловлена термостабильными дефектами в объеме УДА.

### Заключение

Обнаружено, что в радиационно-поврежденных алмазах полоса « $1630\text{ см}^{-1}$ » состоит, по меньшей мере, из семи компонент, и их интенсивность по-разному зависит от уровня радиационного повреждения. Обнаружено, что отжиг при температуре выше  $1000\text{ °С}$  практически полностью подавляет интенсивность этой полосы.

Показано, что отжиг при температурах вплоть до  $1200\text{ °С}$  слабо влияет на соотношение амплитуд алмазного пика и полосы « $1630\text{ см}^{-1}$ » в спектрах КР УДА, что свидетельствует об объемном характере дефектов, ответственных за эту полосу. Сделан вывод, что указанные дефекты в УДА имеют иную природу, чем центры в радиационно-поврежденных алмазах, ответственные за группу полос в том же спектральном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке грантов 16-32-00068, 17-52-04085 и 15-02-02875 РФФИ, а также гранта Ф17РМ-091 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

1. Shenderova O.A., Vlasov I.I., Turner S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 29. P. 14014-14024.
2. Hounscome L.S., Jones R., Martineau P.M. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 125203 (8 pp.).
3. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 5. P. 694-696.
4. Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 074302 (16 pp.).
5. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 21. P. 9563-9567.
6. Praver S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. № 1-2. P. 93-97.
7. Kalish R., Reznik A., Praver S. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 1999. V. 174. № 1. P. 83-99.
8. Praver S., Rosenblum I., Orwa J.O. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 390. № 4-6. P. 458-461.
9. Хомич А.А., Попович А.Ф., Поклонская О.Н. и др. // Нелинейный мир. 2016. Т. 14. № 1. С. 69-71.
10. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Yu. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 2. P. 273-279.
11. Mermoux M., Crisci A., Petit T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 40. P. 23415-23425.
12. Dubois M., Guérin K., Batisse N. et al. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2011. V. 40. № 4. P. 144-154.

## ON THE NATURE OF THE “ $1630\text{ cm}^{-1}$ ” BAND IN THE RAMAN SPECTRA OF DIAMONDS

A.A. Khomich<sup>1,2</sup>, И.И. Власов<sup>2</sup>, О.А. Shenderova<sup>3</sup>, О.Н. Poklonskaya<sup>4</sup>, А.Н. Dzeraviah<sup>4</sup>, А.А. Averin<sup>5</sup>, А.Ф. Попович<sup>1,2</sup>, R.A. Khmelnskiy<sup>1,6</sup> S.A. Vyrko<sup>4</sup>, А.В. Khomich<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

<sup>2</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, antares-610@yandex.ru

<sup>3</sup>Adamas Nanotechnologies Inc., 8100 Brownleigh Dr., Raleigh, North Carolina 27617, USA, oshenderova@adamasnano.com

<sup>4</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, poklonski@bsu.by

<sup>5</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 31 Leninsky ave., 119071 Moscow, Russia, alx.av@yandex.ru

<sup>6</sup>Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky ave, 119991 Moscow, Russia, roma@lebedev.ru

Raman spectra of various radiation-damaged diamonds and ultradispersed nanodiamonds (UDD) are investigated. The influence of annealing on the intensity and structure of the  $1630\text{ cm}^{-1}$  band is studied. It is shown that in bulk diamonds this band decomposes into several components with a decrease in the level of radiation damage or annealing, and is completely annealed at temperatures above  $1000\text{ °С}$ , while in UDD annealing up to  $1200\text{ °С}$  does not significantly affect its shape and intensity.

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ НА ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ CVD-АЛМАЗОВ

А.А. Хомич<sup>1, 2)</sup>, В.Г. Ральченко<sup>1, 3)</sup>, О.Н. Поклонская<sup>4)</sup>, А.И. Ковалев<sup>4)</sup>, М.В. Козлова<sup>5)</sup>,  
А.Ф. Попович<sup>1, 2)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>1, 6)</sup>, Н.А. Поклонский<sup>4)</sup>, А.В. Хомич<sup>1, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>2)</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, vg\_ralchenko@mail.ru

<sup>3)</sup>Харбинский технологический институт, Харбин, Куньмин, vg\_ralchenko@mail.ru

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>5)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>6)</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

Обнаружено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к уширению, ослаблению и длинноволновому смещению полосы двухфонного поглощения в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения поликристаллических CVD-алмазов, усилению однофонного поглощения и повышению термостабильности алмазов. Исследованы процессы восстановления радиационно-поврежденной алмазной решетки в ходе термических отжигов в вакууме при 260-1700 °С в течение часа при каждой температуре.

### Введение

Осажденный из газовой фазы (CVD) алмаз представляет фундаментальный и практический интерес как материал для использования в оптоэлектронике, а также для изготовления сенсоров, работающих в агрессивных средах, при повышенных рабочих температурах и уровнях радиации [1]. Хотя радиационная стойкость алмаза на порядок выше, чем у кремния, имеющего такую же кристаллическую структуру, но и у нее есть предел. Радиационное разупорядочение приводит к окраске и потемнению алмаза, снижению его теплопроводности и появлению электрической проводимости на постоянном токе [2]. Высокотемпературные отжиги облученных алмазов широко используются для устранения радиационных дефектов [3].

Цель работы — исследование влияния термического отжига в вакууме на микроструктуру и оптические свойства CVD-алмазных пленок (АП), облученных быстрыми нейтронами.

### Результаты и их обсуждение

Измерения спектров ИК поглощения проводились спектрометром Perkin Elmer Spectrum 100 на образцах поликристаллических АП, синтезированных в СВЧ плазме из газовой фазы и облученных в ядерном реакторе ИВВ-2М [4] в потоке быстрых нейтронов интенсивностью  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  флюенсами  $\Phi = 0.1, 0.3$  и  $2.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Отжиг АП проводился в вакууме в графитовой печи при температурах от 260 до 1700 °С в течение 1 часа при каждой температуре.

В спектрах ИК пропускания необлученных CVD АП доминирует полоса двухфонного ( $1500\text{-}2670 \text{ см}^{-1}$ ) поглощения. Ввиду высокой симметрии алмазной решетки однофонное (ниже  $1340 \text{ см}^{-1}$ ) поглощение электромагнитного излучения в алмазе (так же, как и в кристаллах кремния и германия) запрещено правилами отбо-

ра. Однако однофонное поглощение становится возможным при нарушении трансляционной симметрии кристаллической структуры примесями и собственными дефектами, в данном случае дефектами радиационного происхождения. В спектрах однофонного поглощения алмазов, облученных с флюенсами  $1 \cdot 10^{18}$  и  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , появляются полосы с максимумами вблизи 770, 960 и  $1200 \text{ см}^{-1}$ . После облучения нейтронами флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  CVD АП (толщина 480 мкм) остается относительно прозрачной только в интервале от  $1400$  до  $2000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 1) за счет резкого усиления поглощения в области однофонного поглощения и широкой бесструктурной полосы поглощения в более коротковолновой области.

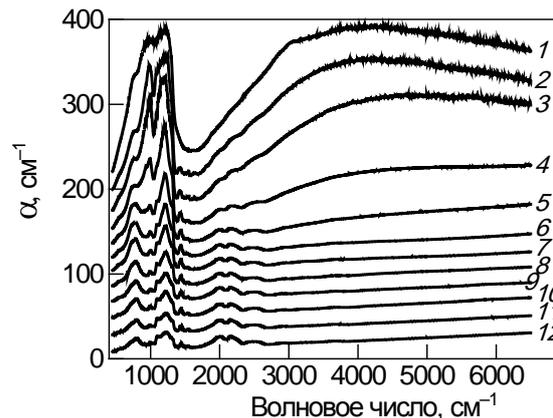


Рис. 1. Спектры ИК поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами (флюенс  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) после отжигов при температуре, °С: 260 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1005 (5), 1080 (6), 1150 (7), 1285 (8), 1375 (9), 1465 (10), 1520 (11) и 1555 (12) (Для наглядности спектры смещены по вертикали друг относительно друга на  $20 \text{ см}^{-1}$ )

Отжиг облученных нейтронами алмазов приводит к уменьшению уровня радиационного по-

вреждения и к общему снижению интенсивности дополнительных полос в спектрах ИК поглощения. На рис. 1 представлена трансформация при отжигах в диапазоне температур от 260 до 1555 °С спектров ИК поглощения для CVD АП, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . По графикам Аррениуса (зависимость логарифма коэффициента поглощения ИК излучения  $\lg \alpha$  от обратной температуры  $1/T$ ) выделено три характерных интервала: а) до 900–1000 °С (температура диффузии одиночных вакансий), б) от 1000 до 1550 °С и в) от 1550 °С до температуры спонтанной графитизации поверхности алмаза (рис. 2), причем форма спектра однофононной полосы во втором и третьем интервалах изменяется незначительно (рис. 1). Показано, что все полосы на спектрах однофононного поглощения соответствуют максимумам плотности фононных состояний в кристаллической алмазной матрице.

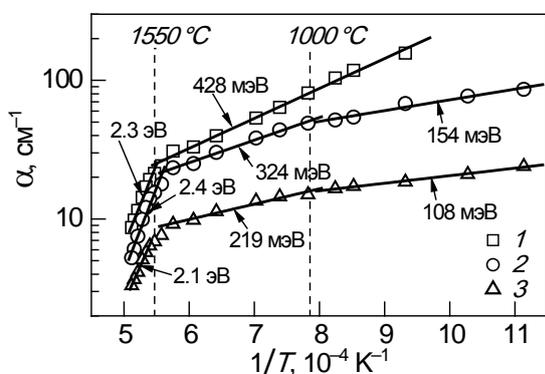


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  на частотах  $1220 \text{ см}^{-1}$  (1),  $790 \text{ см}^{-1}$  (2) и  $1436 \text{ см}^{-1}$  (3) для образца CVD АП, облученной реакторными нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Для разных температурных интервалов указаны энергии термической активации, вычисленные по наклону графиков ( $\lg \alpha$  от  $1/T$ );  $1 \text{ мэВ} = 9.65 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль}$

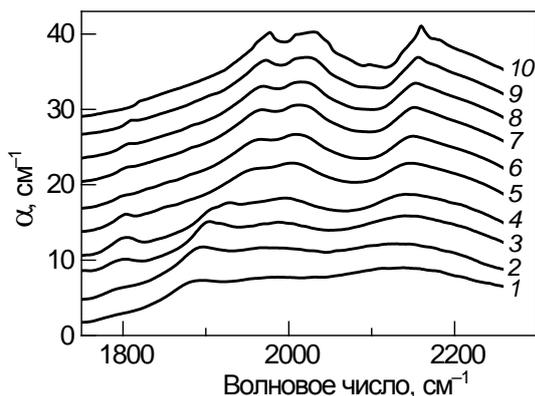


Рис. 3. Трансформация при последовательных изохронных (1 час) отжигах формы полосы двухфононного поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами (флюенс  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ). Спектр 1 получен при аппроксимации спектра, измеренного после отжига при 300 °С, 2 – 400 °С, 3 – 550 °С, 4 – 700 °С, 5 – 900 °С, 6 – 940 °С, 7 – 1080 °С, 8 – 1285 °С, 9 – после отжига при 1555 °С и 10 – измерен на необлученном CVD-алмазе, вырезанном из той же пластины. (Для наглядности спектры 2–10 последовательно смещены по вертикали друг относительно друга на  $3 \text{ см}^{-1}$ .)

Обнаружено, что облучение быстрыми нейтронами алмазов приводит к уширению, ослаблению и длинноволновому смещению полосы двухфононного поглощения (рис. 3). По мере повышения температуры отжига амплитуда, форма и спектральное положение характерных полос двухфононного ИК поглощения частично восстанавливаются (рис. 3). Тем не менее, даже после отжига при 1680 °С полоса двухфононного поглощения в CVD АП, облученной нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , остается смещенной в длинноволновую часть спектра (рис. 4), а амплитуда полос поглощения – ниже наблюдавшейся в необлученном образце. Кроме того, в спектрах ИК поглощения появляются в данном спектральном диапазоне дополнительные полосы с максимумами вблизи  $1800$  и  $1900 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), не наблюдающиеся в спектрах неповрежденных алмазов.

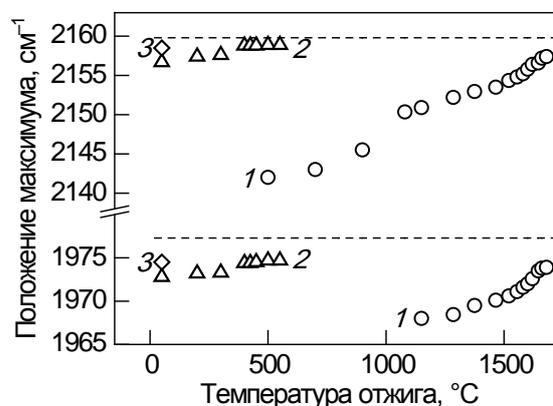


Рис. 4. Положение характерных экстремумов в спектрах ИК поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами с флюенсами:  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (1),  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (2) и  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (3) в зависимости от температуры отжига. Пунктиром обозначены положения соответствующих ИК полос в объемном неповрежденном алмазе

В спектрах ИК поглощения CVD АП в диапазоне  $2700\text{--}3150 \text{ см}^{-1}$  после облучения нейтронами и высокотемпературного отжига разрешается не менее 15 полос  $\text{CH}_x$ -групп (рис. 5), многие из которых обусловлены колебаниями  $sp^2 \text{ CH}_x$ -групп, а полоса на  $3123 \text{ см}^{-1}$  – центрами ( $\text{NVH}^0$ ) [5].

Формирование центров  $\text{NVH}^0$  в нейтронно-облученных CVD АП объяснено смещением водорода с межкристаллитных границ в объем алмазных кристаллитов [6]. Две  $\text{CH}_x$ -полосы (на  $2898$  и  $2950 \text{ см}^{-1}$ ) не имеют аналогов в спектрах необлученных CVD-алмазов и отличаются высокой стабильностью к термическим отжигам (рис. 5), поскольку они обусловлены валентными колебаниями  $\text{CH}_x$ -групп, формирующихся в результате облучения нейтронами и последующего отжига не на межкристаллической границе, а вблизи комплексов радиационных дефектов,

Обнаружено, что за счет радиационного повреждения быстрыми нейтронами структуры межкристаллитных границ в CVD АП существенно (на  $\sim 200^\circ$ ) возрастает термостабильность CVD АП (рис. 6), которая в свою очередь определяется температурой графитизации межкристаллитных

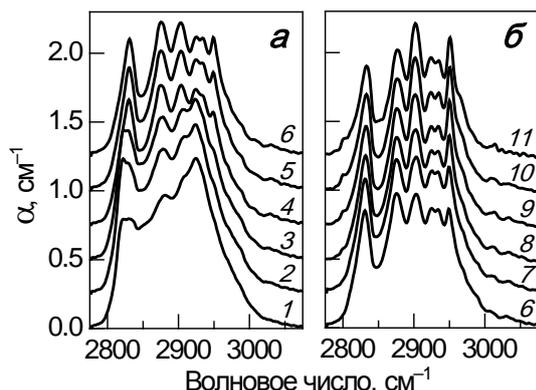


Рис. 5. Трансформация полосы валентных колебаний  $\text{CH}_x$ -групп в спектрах поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами (флюенс  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) при последовательных изохронных (1 час) отжигах при температуре, °С: 1285 (1), 1375 (2), 1465 (3), 1520 (4), 1555 (5), 1580 (6), 1600 (7), 1620 (8), 1645 (9), 1660 (10), 1680 (11). (Для наглядности спектры разнесены по вертикали друг относительно друга на  $0.25 \text{ см}^{-1}$ )

границ, происходящей вследствие разрывов С-Н<sub>x</sub> связей [7].

### Заключение

Исследовано влияние допорогового радиационного повреждения на ИК спектры поглощения CVD-алмазов. Изучены процессы восстановления алмазной решетки при отжигах в вакууме вплоть до  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что облучение быстрыми нейтронами алмазов приводит к уширению, ослаблению и длинноволновому смещению полосы двухфононного поглощения. Обнаружен и объяснен эффект повышения термостабильности поликристаллических CVD-алмазов в результате облучения быстрыми нейтронами.

Работа выполнена при поддержке грантов 17-52-04085 и 15-02-02875 РФФИ, а также гранта

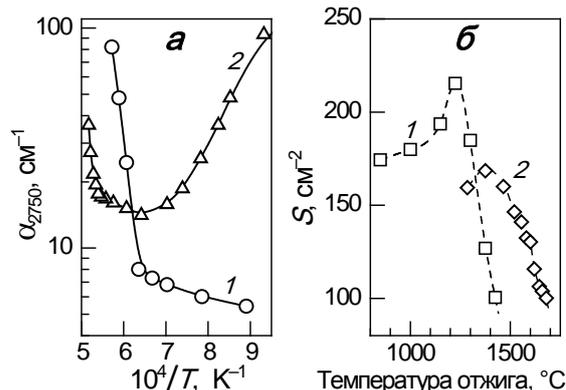


Рис. 6. Влияние термического отжига (в вакууме, в течение часа при каждой температуре) на коэффициент поглощения  $\alpha$  на частоте  $2750 \text{ см}^{-1}$  (а) и на интегральную интенсивность поглощения  $S$  валентными колебаниями  $\text{CH}_x$ -групп (б) для необлученной CVD АП (1) и той же CVD АП, облученной нейтронами с флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (2).

Ф17PM-091 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

1. *Sussmann R.S.* CVD Diamond for electronic devices and sensors. New York: Wiley, 2009. p.
2. *Kalish R., Reznik A., Nugent K.W. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 1-4. P. 626-633.
3. *Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. № 9. С. 1585-1589.
4. *Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 033204 (4 pp.).
5. *Khan R.U.A., Cann B.L., Martineau P.M. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. № 27. P. 275801 (11 pp.).
6. *Khomich A., Ralchenko V., Nistor L. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2000. V. 181. № 1. P. 37-44.
7. *Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E. et al.* // Diamond Relat. Mater. 2003. V. 12. № 10-11. P. 1964-1970.

## EFFECT OF IRRADIATION BY FAST NEUTRONS ON INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF CVD DIAMONDS

A.A. Khomich<sup>1, 2</sup>, V.G. Ralchenko<sup>1, 3</sup>, O.N. Poklonskaya<sup>4</sup>, A.I. Kovalev<sup>4</sup>, M.V. Kozlova<sup>5</sup>, A.F. Popovich<sup>1, 2</sup>, R.A. Khmelnskiy<sup>1, 6</sup>, N.A. Poklonski<sup>4</sup>, A.V. Khomich<sup>1, 6</sup>

<sup>1</sup>*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Institute of General Physics. A.M. Prokhorov RAN, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, vg\_ralchenko@mail.ru*

<sup>3</sup>*Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China, vg\_ralchenko@mail.ru*

<sup>4</sup>*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, poklonski@bsu.by*

<sup>5</sup>*Moscow State University, 1 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru*

<sup>6</sup>*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii ave., 117924 Moscow, Russia, roma@lebedev.ru*

It was found that the fast neutron irradiation leads to the broadening, attenuation, and long-wavelength shift of the two-phonon absorption band in the infrared (IR) absorption spectra of polycrystalline CVD and natural diamonds, the enhancement of the one-phonon absorption, and the increasement of thermal stability of CVD diamonds. The processes of the recovery of a radiation-damaged diamond lattice during thermal annealing runs at  $260\text{--}1700^\circ\text{C}$  are studied.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ХРОМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, А.П. Ласковнев<sup>2)</sup>, А.В. Басалай<sup>2)</sup>,  
В.М. Асташинский<sup>3)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by

<sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, anna.basalay@mail.ru

<sup>3)</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by

В данной работе представлены результаты исследования элементного состава поверхностных слоев меди М1, легированных атомами титана, циркония и хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками (КПП) на систему «покрытие легирующего элемента/медь». Установлено, что увеличение плотности поглощенной поверхностью энергии и числа импульсов обработки КПП приводит к снижению концентрации легирующего элемента в поверхностном слое, что может быть обусловлено увеличением толщины проплавленного слоя и более интенсивной эрозией материала покрытия.

### Введение

Медь и сплавы на ее основе широко используются для изготовления коллекторных пластин. Одним из основных требований, предъявляемых к коллектору, является малый износ рабочей поверхности коллекторных пластин. Для улучшения качества коллекторной меди, повышения ее механической прочности, износостойчивости и термостабильности применяют легирование электролитической меди присадками серебра, хрома, магния и циркония.

Одним из перспективных и экономичных способов модифицирования свойств поверхности слоев является поверхностное легирование путем воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП) на материал с предварительно нанесенным покрытием легирующего элемента [1, 2]. Легирование меди данным способом позволяет, с одной стороны, получить упрочненные износостойкие поверхностные слои меди, а с другой – сохранить физические свойства объема материала (высокую электро- и теплопроводность) [2].

Целью настоящей работы являлось исследование изменений элементного состава поверхностных слоев меди марки М1, легированных атомами титана, циркония и хрома при различных режимах воздействия КПП.

### Материал и методика исследований

В качестве объекта исследования использовались образцы меди М1. На поверхность образцов наносилось покрытие титана, хрома или циркония методом вакуумного катодно-дугового осаждения при следующих параметрах процесса: ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин. Данный режим позволяет сформировать покрытие толщиной ~ 2 мкм.

Обработка образцов с предварительно нанесенными покрытиями одним, тремя и шестью импульсами (n) КПП осуществлялась в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предвари-

тельно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца (Q), варьировалась путем изменения расстояния от внутреннего среза электрода до образца и составляла 57-74 Дж/см<sup>2</sup> за импульс.

Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Roentec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Величина области генерации для меди составила ~0,8 мкм, при этом следует учитывать, что наличие легирующих элементов будет изменять эту величину. Определение концентрации элементов в тонком поверхностном слое и их распределения по глубине также осуществлялось с помощью резерфордского обратного рассеяния (РОР) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Исследование элементного состава образцов меди с помощью РОР осуществлялось на ускорителе High Voltage Engineering tandetron system. Использовались ионы гелия с энергией 2 МэВ. Толщина анализируемого слоя методом РОР для меди составляет ~2 мкм. Анализ распределения элементов по глубине проводился с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на установке PHI-660 (Perkin Elmer). Для получения профилей концентрации осуществлялось пошаговое распыление поверхностного слоя ионами аргона с энергией 3 кэВ.

### Результаты исследований и их обсуждение

Воздействие одним, тремя и шестью импульсами КПП с плотностью энергии Q от 57 до 74 Дж/см<sup>2</sup> на медь с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti, Zr, Cr) ведет к плавлению материала покрытия и подложки, их жидкофазному перемещению и последующему сверхбыстрому охлаждению (до 10<sup>7</sup> К/с). С целью получения информации о концентрации легирующих элементов и их распределении в поверхностном слое меди, а также информации о содержании легких элементов ис-

пользовалось сочетание методов РСМА, РОР и ОЭС.

В таблице 1 представлены концентрации титана в поверхностном слое меди, полученные с помощью методов РСМА и РОР. Как видно из таблицы, увеличение плотности поглощенной энергии, так же как и увеличение количества импульсов обработки приводят к снижению концентрации титана в поверхностном слое. Так, по данным РСМА при воздействии КПП при  $n=3$  с увеличением  $Q$  от 57 до 74 Дж/см<sup>2</sup> происходит уменьшение концентрации титана в поверхностном слое после его кристаллизации от 12.6 до 9.7 ат. %, а при  $n=6$  импульсов – от 8.2 до 6.2 ат. %.

Следует отметить, что при воздействии на медь с покрытием титана одного импульса КПП даже при плотности энергии  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается неравномерное распределение легирующего элемента по поверхности [3], при этом для данного режима характерно наличие областей с различной концентрацией титана (таблица 1). Формирование локальных областей с различной концентрацией титана может быть связано с большой разницей температур плавления легирующего элемента и элемента матрицы, что уменьшает время одновременного существования жидких фаз этих элементов и уменьшает время протекания конвективных процессов, обеспечивающих перемешивание расплава. Увеличение количества импульсов обработки КПП до 3 и выше приводит к более равномерному распределению легирующего элемента по поверхности [3].

Таблица 1. Концентрация титана в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Ti/Cu при различных режимах

n	Режим Q, Дж/см <sup>2</sup>	C <sub>Ti</sub> , ат. %	
		РСМА	РОР
1	74	9.8-16.8	–
3	57	12.6	11
	68	11.4	–
	74	9.7	9
6	57	8.2	8
	68	7.4	–
	74	6.2	6

Методом РОР получены спектры системы Ti/Cu после воздействия КПП (рис. 1). На спектре можно выделить приповерхностный слой с максимальной концентрацией титана, который формируется в результате сегрегации атомов титана из объема (рис. 1). При этом толщина этого слоя составила 29-38 нм, а концентрация титана в этом слое – 21-30 ат. % в зависимости от режима обработки. Концентрация титана, определенная методом РОР и представленная в таблице 1, – это концентрация легирующего элемента в более глубоком анализируемом слое, который составляет ~ 2 мкм для меди. Как видно из таблицы 1, полученные с помощью РОР результаты также подтверждают отмеченную закономерность изменения концентрации легирующего элемента в зависимости от режимов обработки и согласуются с данными РСМА.

Методом РОР не было выявлено присутствие в поверхностном слое меди легких примесей таких, как углерод, кислород и азот из-за используемых режимов анализа. Из литературных данных

[1] известно, что воздействие КПП сопровождается наличием в поверхностном слое обрабатываемого материала примесей углерода и кислорода, что обусловлено недостаточной степенью вакуумной откачки камеры компрессора.

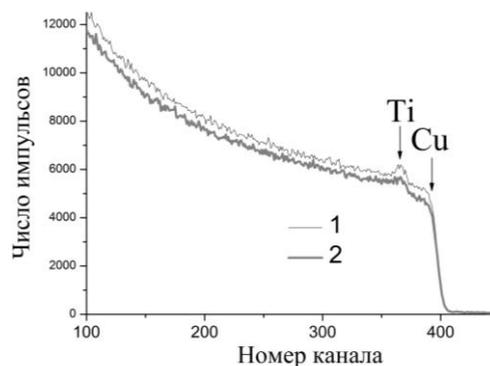


Рис. 1. Спектры РОР системы Ti/Cu после воздействия КПП: 1 –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=3$ ; 2 –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=6$

С целью выявления легких элементов и анализа их распределения в поверхностном слое были проведены исследования методом ОЭС (рис. 2). Как видно из рисунка, в поверхностном слое присутствуют легкие примеси, такие как кислород, азот и углерод. Наличие углерода в поверхностном слое может быть обусловлено особенностями метода ОЭС, связанными с переосаждением углерода на поверхности в процессе распыления атомами аргона [4]. Присутствие азота в поверхностном слое обусловлено формированием плазменных потоков в остаточной атмосфере азота, в результате чего происходит насыщение поверхности меди атомами азота. Пик сегрегации азота наблюдается при всех режимах обработки КПП и коррелирует с пиком сегрегации титана, что может быть связано с формированием поверхностного нитрида титана. Следует отметить, что концентрация титана, полученная методом ОЭС, не согласуется с данными РОР и РСМА. Такое несоответствие может быть обусловлено методикой пересчета в методе ОЭС [4], связанной с необходимостью разделения спектральных линий KLL азота и LMM титана в дифференциальных Оже-электронных спектрах, регистрируемых как одна спектральная линия, и дополнительной регистрации спектральной линии LMV титана.

Аналогичные зависимости концентрации элементов от режимов обработки КПП были установлены при легировании меди атомами циркония и хрома (таблица 2, 3). В частности, при обработке тремя импульсами КПП с увеличением  $Q$  от 57 до 74 Дж/см<sup>2</sup> в поверхностном слое системы Zr/Cu происходит уменьшение циркония в от 9.6 до 5.2 ат. %, а атомов хрома в системе Cr/Cu – от 4.6 до 3.5 ат. %. Увеличение числа импульсов обработки КПП системы Cr/Cu от 1 до 6 сопровождается снижением концентрации хрома от 8.8 до 2.6 ат. % ( $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>), а в случае легирования цирконием – от 18.6 до 4.8 ат. % ( $Q=68$  Дж/см<sup>2</sup>). Полученные методом РСМА данные подтверждаются также результатами РОР (таблицы 2, 3).

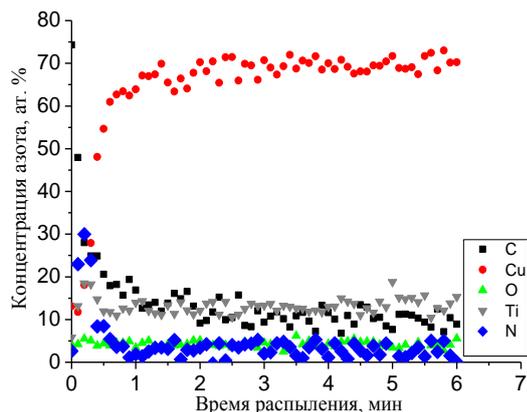


Рис. 2. Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностном слое меди, легированном титаном под действием КПП ( $n=6$  импульсов,  $Q=57$  Дж/см<sup>2</sup>)

Таблица 2. Концентрация циркония в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Zr/Cu при различных режимах

Режим		C <sub>Zr</sub> , ат. %	
n	Q, Дж/см <sup>2</sup>	PCMA	POP
1	68	1-18.6	—
3	57	9.6	9.5
	68	7.7	—
	74	5.2	—
6	68	4.8	—

Таблица 3. Концентрация хрома в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Cr/Cu при различных режимах

Режим		C <sub>Cr</sub> , ат. %	
n	Q, Дж/см <sup>2</sup>	PCMA	POP
1	74	6.7-8.8	—
3	57	4.6	6
	74	3.5	4
6	57	3.9	—
	74	2.6	—

### Заключение

Таким образом, с помощью методов PCMA и POP выявлена общая закономерность для всех ле-

гирующих элементов, заключающаяся в уменьшении их концентрации при повышении  $Q$  от 57 до 74 Дж/см<sup>2</sup> и увеличении количества импульсов обработки  $n$  от 3 до 6 (таблицы 1-3). Уменьшение концентрации легирующего элемента при увеличении энергии и количества импульсов обработки КПП может быть обусловлено несколькими факторами. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается повышением температуры поверхностного слоя меди, обеспечивая при этом нагрев более глубоких слоев до температуры плавления, что приводит к легированию более глубоких слоев. При этом перераспределение легирующего элемента по всему слою сопровождается снижением его концентрации. Увеличение количества импульсов обработки КПП также способствует нагреву до температуры плавления более глубоких слоев, поскольку каждый следующий импульс воздействует на поверхность, еще находящуюся при высокой температуре. Еще одним фактором, который способствует уменьшению концентрации легирующего элемента в поверхностном слое с ростом плотности энергии и количества импульсов обработки, является эрозия материала [5]. Следует отметить, что наименьшая концентрация легирующего элемента при одинаковых режимах обработки КПП наблюдается при легировании хромом, что, вероятно, связано с максимальной интенсивностью его эрозии при высокоэнергетическом воздействии.

### Список литературы

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М. и др. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ, 2013. 248 с.
2. Черенда Н.Н., Басалай А.В., Углов В.В. и др. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов, Минск, 14–16 сент. 2016 г.: в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси; редкол.: С.А. Астапчик (гл.ред.) [и др.]. Минск, 2016. Кн. 2. С. 275–282.
3. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В. и др. // Перспективные материалы. 2013. № 12. С. 56-64.
4. Бригас Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
5. Cherenda N.N., Laskovnev A.P., Basalai A.V., etc. // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. V. 6. № 2. P. 114–120.

## ELEMENTAL COMPOSITION OF COPPER SURFACE LAYERS ALLOYED BY TITANIUM, ZIRCONIUM AND CHROMIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda<sup>1)</sup>, A.P. Laskovnev<sup>2)</sup>, A.V. Basalai<sup>2)</sup>, V.M. Astashynski<sup>3)</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian state university, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by

<sup>2)</sup>State Scientific Institution "The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus", 10 Kuprevicha str., 220141 Minsk, Belarus, anna.basalay@mail.ru

<sup>3)</sup>A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, 15 P. Brovka str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by

The investigation results of copper M1 surface layers alloyed by titanium, zirconium and chromium atoms under the action of compression plasma flows on the coating/copper system are presented. The findings showed that an increase of the energy density absorbed by the surface and the number of processing pulses reduces the concentration of the alloying elements in the surface layer, due to an increase of the thickness of the melted layer and a more intensive erosion of the coating material.

## ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ

В.В. Шеховцов, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
пл. Соляная 2, 634003 Томск, Россия, shehovcov2010@yandex.ru

В данной работе рассмотрены экспериментальные и теоретические исследования получения микросфер на основе золошлаковых отходов в потоке плазмы. Установлено, что частицы могут находиться в различных агрегатных состояниях в зависимости от исходной пористости. Проведенные экспериментальные исследования показали, что плазменное воздействие приводит к эффективной сфероидизации порошковых материалов, полученных на основе золошлаковых отходов. Полученные микросферы характеризуются высоким коэффициентом сферичности 0.9.

### Введение

Морфология частиц при термической обработке порошковых материалов напрямую зависит от свойств исходного сырья (дисперсионный, химический состав) и электрофизических характеристик теплового носителя [1, 2]. В большинстве случаев использование традиционных источников нагрева при сфероидизации порошков не позволяет использовать тугоплавкие материалы с температурой плавления ( $>1700$  °С). Расширить область использования тугоплавких материалов возможно с использованием энергии плазмы. Высокая концентрация энергии и реализуемая температура позволяют получить гомогенную систему внутри частицы.

Данная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям в области использования золошлаковых отходов (ЗШО) при получении микросфер в потоке плазмы. В большинстве случаев ЗШО представлено смесью алюмосиликатов с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 80 % от общей массы. В качестве исследуемого сырья использовались ЗШО Экибастузской ГРЭС-1 (Павлодарская область, Казахстан). По результатам химического анализа ЗШО относятся к типу сверхкислых ( $\text{CaO} < 10\%$ ). Основная доля оксидов представлена в виде оксидов кремния (46-66%) и алюминия (21-30%).

### Основная часть

На первом этапе работы был проведен численный анализ динамики нагрева частицы в потоке плазмы [3, 4] при следующих параметрах: поток нагретого газа, представляющий собой цилиндрическую трубку радиусов  $r = 10$  мм и протяженностью  $L = 70$  мм имеющий температуру  $T_{\text{пл}} = 3200$  К. Параметры вводимых частиц: диаметр частицы  $D_p = 100$  мкм; пористость  $P = 20-60$  %; плотность исходного материала  $\rho = 2.65$  г/см<sup>3</sup>; удельная теплоемкость  $c = 743$  Дж/кг/К. Пористость исходной частицы рассчитывалась по формуле  $P = V_g/V_p$ , где  $V_g$  – объем пор в частице,  $V_g \pi D^3 \rho / 6$  – объем исходной частицы.

В результате проведенного численного анализа установлены физические параметры частицы, проходящей зону высокотемпературного нагрева. В таблице 1 приведены значения скорости и времени прохождения частицы зоны высокотемпературного нагрева. На рис. 1 представлена зависимость температуры частицы от пройденного пути.

Из графика видно, что температура частицы диаметром 100 мкм и пористостью 20 % (кривая

Таблица 1. Физические параметры частицы при плазменной обработке

Физические параметры частицы	Пористость, %		
	20	40	60
Скорость, м/с	38.83	43.51	50.69
Время процесса, $10^{-3}$ сек	3.21	2.83	2.38

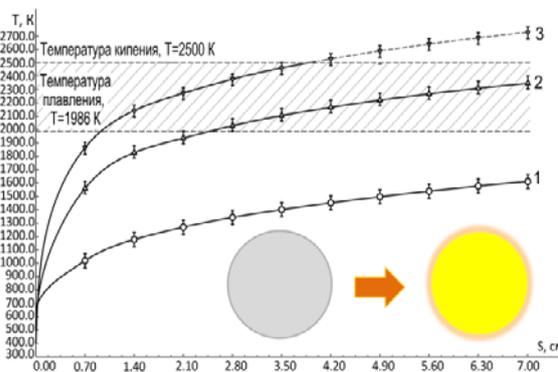


Рис. 1. Зависимость температуры частицы диаметром 100 мм от пройденного пути: 1 – пористость 60 %; 2 – 40 %; 3 – 20 %

3) после прохождения 42 мм пути превышает температуру кипения и частица испаряется. С увеличением пористости до 40 % (кривая 2) температура частицы не превышает порогового значения (температуры кипения) – частица находится в расплавленном состоянии. Частица пористостью 60 % (кривая 1) не успевает расплавиться при прохождении 70 мм пути в потоке плазмы.

При использовании ЗШО в экспериментальной работе они проходили двухстадийную подготовку. На первой стадии производится помол порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице с целью достижения гомогенного состава по всему объему смеси. Вторая стадия включает в себя грануляцию приготовленной порошковой смеси. В качестве связующего используется водный раствор поливинилового спирта (ПВС) [5], который распыляется на поверхность приготовленной порошковой смеси. На рис. 2 представлены электронные снимки полученных порошков.

Как видно из электронных снимков, полученные порошки на основе ЗШО представляют собой совокупность гетеродисперсных частиц. Формируемые объекты овальной формы. Поверхность полученных частиц является весьма развитой и имеет разветвленную систему микропор.

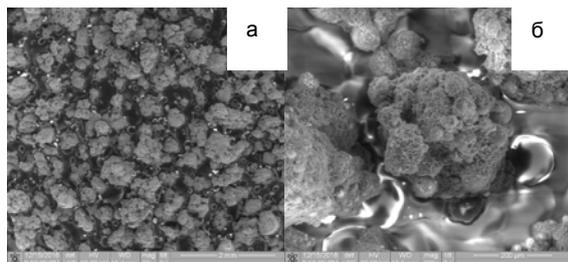


Рис. 2. Порошок на основе ЗШО: а – увеличение 50х; б – увеличение 400х

Термическая обработка подготовленного порошка осуществлялась на электроплазменном стенде для получения микросфер на основе тугоплавких оксидов и силикатов, разработанном на кафедре «Прикладная механика и материаловедение» Томского государственного архитектурно-строительного университета. Стенд включает в себя плазменный генератор (катод), анодный узел (полая графитовая втулка) и камеру для сбора обработанного материала. Подача сырья в область формирования плазменной струи (под срез сопла плазменного генератора) осуществляется из порошкового дозатора по транспортирующим магистралям. В процессе нахождения агломерированных частиц в высокотемпературном потоке происходит интенсивный нагрев частиц с последующим переходом их в расплавленное состояние. Далее за счет сил поверхностного натяжения разогретая частица приобретает сферическую форму. Сформировавшиеся сферические частицы попадают в отсек для сбора, где происходит их мгновенное остывание. Для исключения слипания частиц между собой и ускорения их остывания отсек заполнен водой.

В результате проведенных экспериментов [6, 7] исследовалась морфология полученных микросфер. В работе использовался электронный микроскоп Quanta 200 3D (компания FEI, Нидерланды). На рис. 3, а представлено электронное изображение микросфер с насыпной плотностью  $0.8 \text{ г/см}^2$ , полученных на основе золошлаковых отходов плазменным методом. Рисунок 3, б показывает распределение элементного состава в спектре, полученного с помощью РФЭС.

Исследование морфологии полученных микросфер плазменным методом показало, что все они имеют сферическую форму (коэффициент сферичности равен 0.9 по диаграмме Крумбьена-Шлосса). На поверхности микросфер отсутствуют дефекты, но присутствуют приплавленные частицы исходного сырья микронного размера остроугольной формы.

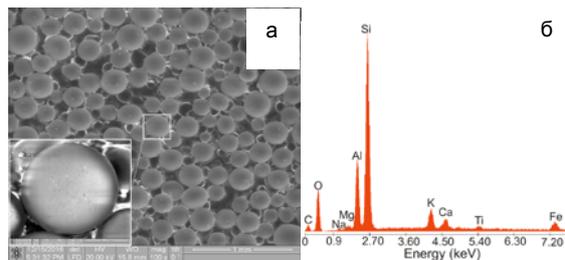


Рис. 3. Электронное изображение микросфер на основе золошлаковых отходов, полученных плазменным методом (а) и распределение элементного состава (б), мас. %: Al = 11.34; Ca = 2.63; Fe = 6.23; Mg = 0.67; Na = 0.34; Si = 34.39; Ti = 1.32; K = 5.29; O = 23.67; C = 14.10

### Заключение

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлено, что ЗШО являются перспективной сырьевой базой для получения микросфер с использованием энергии плазмы. Численно показано, что пористость исходной частицы существенно влияет на динамику нагрева и может находиться в различных агрегатных состояниях в потоке плазмы с температурой 3200 К. В результате проведенных экспериментов получены микросферы с насыпной плотностью  $0.8 \text{ г/см}^3$ . Поверхность частиц характеризуется без дефектов с малым количеством приплавленных частиц исходного сырья микронного размера остроугольной формы.

### Список литературы

1. Zhukov A.S., Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S. and Gol'din V.D. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2013. V. 7. № 6. P. 777–782.
2. Solonenko O.P., Gulyaev I.P. and Smirnov A.V. // Journal of Thermal Science and Technology. 2011. V. 2. № 6. P. 219–234.
3. Васенин И.М., Архипов В.А., Бумов В.Г. и др. Газовая динамика двухфазных течений в соплах. Томск: Изд-во ТГУ, 1986.
4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк. 1967.
5. Dudina D.V., Zlobin S.B., Bulina N.V., Bychkov A.L., Korolyuk V.N., Ulianitsky V.Yu., Lomovsky O.I. // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 815–821.
6. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Kondratyuk A.A., Vit-ske R.E. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 156.
7. Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Gafarov R. // AIP Conference Proceedings 2017. V. 1800, Issue 1.

## PLASMA SPHEROIDIZATION ALUMINOSILICATE PARTICLE

Valentin Shekhovtsov, Gennady Volokitin, Nellie Skripnikova, Oleg Volokitin  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
2 Solyanaya sq., 634003 Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

In this paper, experimental and theoretical studies on the basis of production microspheres ash waste in the plasma flow. It is found that the particles can be in different states of aggregation, depending on the initial porosity. The experimental studies have shown that plasma exposure leads to effective spheroidization powder materials obtained on the basis of the ash waste. These microspheres have a high coefficient of sphericity of 0.9.

# NEUTRON INDUCED REACTION CROSS-SECTION CALCULATIONS AND GEANT4 SIMULATION FOR THE FUSION REACTOR MATERIAL SiO<sub>2</sub>

Veli Çapalı, Abdullah Kaplan

*Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics,  
Isparta, Turkey, velicapali@sdu.edu.tr, abduhahkaplan@sdu.edu.tr*

Silicon dioxide, also known as silica (from the Latin silex), is a chemical compound that is an oxide of silicon with the chemical formula SiO<sub>2</sub>, which has been known since ancient times. Silica is most commonly found in nature as quartz, as well as in various living organisms. Among many areas of its usage, with the developed technology and improved science, it is also considered to be used as fusion reactor material. The material is generally known due to its dielectrically properties. As it's known, for various applications in the field of reactor design and neutron effect, reaction cross-section data are required. The cross-sections of (n,α), (n,p), (n,γ), (n,EL), (n,inEL) and (n,TOT) reactions for <sup>28</sup>Si and <sup>16</sup>O nuclei have been calculated by using TALYS 1.8 Two Component Exciton model and EMPIRE 3.2 Exciton model in this study. Also, theoretical nuclear reaction cross-section computations have been done with GEANT4 for the SiO<sub>2</sub> for neutron induced reactions. Obtained results from performed calculations were compared with the experimental nuclear reaction data exist in EXFOR.

## Introduction

Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) is a technologically important material, which is suitable to be used in many fields such as optics, microelectronics, and the creation of functional and structural materials etc. It also has applications in space technology, primarily for the radiation-protective glass covers of solar batteries. Silica is promising for use as a pigment/filler for thermal-control coatings of spacecraft's [1]. Silicon dioxide has a great number of outstanding chemical and physical properties that provide it a wide range use on potential applications in semiconductor and nuclear industries. For instance, it has been proposed as a structural component in fusion reactors. Therefore, a fundamental understanding of the radiation effects on SiO<sub>2</sub> is needed to be obtained for improving the usage of this material in suggested technological areas.

Increase of modern daily life's energy request with the improvements in technology, cause day-by-day growing energy production. Conventional energy production methods will not be able to cover the request of growing energy demand in clean and safe way. To solve this problem, scientists are still working on one of the possible solutions which is fusion reactors. For a safe design, the development of structural materials and materials microstructure change under the effect of radiation have a great importance. Among many identifiers of a nuclear reaction, cross-section data, which express the possibility of the investigated reactions occurrence have almost vital importance to be able to protect ourselves and study environment from potentially unexpected radiation and its damage.

For fusion reactor technology and its development; neutron induced reaction cross-sections data have a critical importance. Evaluated values in nuclear databases form the cross-section data, which are used to understand the neutron interactions [2]. Material analysis is the basis of reactor design and it depends on the calculated reaction cross-section data via many theoretical and experimental ways. Besides, in addition to the importance of the calculated reaction cross-section data, it is also important even critical to simulate the events and environment on and over the desired

material or part of the reactor structure. Since it is unavailable to be able to work on a real working fusion reactor, simulation of the environment and events are become more needed and important.

As a result of all mentioned above, the reaction cross-sections for <sup>28</sup>Si and <sup>16</sup>O have been calculated. To complete the calculations, TALYS 1.8 [3] and EMPIRE 3.2 [4] codes for neutron induce reaction have been employed. In addition, by using Geant4 [5] the total, elastic and inelastic reaction cross-sections for SiO<sub>2</sub> material have been calculated. Obtained results and related experimental data taken from Experimental Nuclear Reaction Data Library, EXFOR [6] for the studied reactions have been compared with each other and an evaluated nuclear data library, which is TENDL [7].

## Calculation Methods

TALYS is a nuclear reaction calculation code for the analysis and estimation of nuclear reactions in the energy range of 1 eV – 1 GeV. The default cross-section calculations were considered by the Two Component Exciton (TCE) model. The proton and neutron type of the produced particles and holes are clearly followed during the reaction in the two-component exciton model [3].

Like TALYS, another code is EMPIRE which has been developed to perform nuclear reaction calculations based on nuclear reaction models over a large range of energies from resonance region keV to several hundreds of MeV and different incident particles [4]. The Empire 3.2 contains the mechanism of pre-equilibrium theoretical nuclear reaction model [8] which dependents on the master equation solution in the form recommended by Cline [9] and Ribansky et al. [10].

GEANT4 is a freely distributed simulation and calculation code, which could be run on Unix based operating systems. Investigation of high-energy physics, medical physics, space and radiation physics are some of the possible usage areas of this widely used code. GEANT4 is an abundant set of physics models to handle the interactions of particles with and inside matter across a very large energy range [5, 11].

## Discussions

In this study, reaction cross-sections of  $^{28}\text{Si}(n,\alpha)^{25}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}(n,\gamma)^{29}\text{Si}$ ,  $^{28}\text{Si}(n,\text{EL})$ ,  $^{28}\text{Si}(n,\text{inEL})$ ,  $^{28}\text{Si}(n,\text{TOT})$  and  $^{16}\text{O}(n,\alpha)^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}(n,\gamma)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(n,\text{EL})$ ,  $^{16}\text{O}(n,\text{inEL})$ ,  $^{16}\text{O}(n,\text{TOT})$  have been calculated with TCE and Exciton models from TALYS 1.8 and EMPIRE 3.2 codes, respectively. Also, by using Geant4  $\text{SiO}_2(n,\text{EL})$ ,  $\text{SiO}_2(n,\text{inEL})$  and  $\text{SiO}_2(n,\text{TOT})$  reaction cross-sections have been calculated and obtained results have been compared with each other and comparisons are given in Figs. 1–6.

The TALYS 1.8 TCE results are in agreement with the experimental data up to 8 MeV energy. After this energy, TALYS 1.8 and EMPIRE 3.2 model results give similar results like TENDL-2015 data but they pursue experimental results from above in the neutron energy region of 8-16.5 MeV in Fig. 1(a). For Fig. 1(b), calculated data and TENDL-2015 data are above the experimental results.

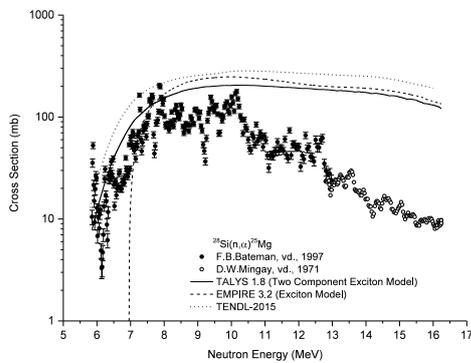


Fig. 1(a). The  $^{28}\text{Si}(n,\alpha)^{25}\text{Mg}$  reaction cross-section calculation

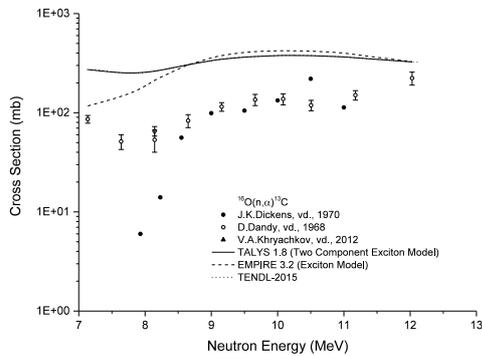


Fig. 1(b). The  $^{16}\text{O}(n,\alpha)^{13}\text{C}$  reaction cross-section calculation

TALYS 1.8 TCE model computations and TENDL-2015 data for  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$  reaction are almost the same with the experimental results for all investigated energy regions. However, the EMPIRE 3.2 Exciton model was able to compute after 7 MeV neutron energy. Greater than this energy, EMPIRE 3.2 and TALYS 1.8 model results are almost in the same shape given as Fig. 2(a). The all model results were able to obtain after 13.5 MeV neutron energy. TALYS 1.8 TCE model and TENDL-2015 data results are in agreement with the experimental data. EMPIRE 3.2 model results follow the

experimental data from below in the neutron energy region of 16-19 MeV shown as Fig. 2(b).

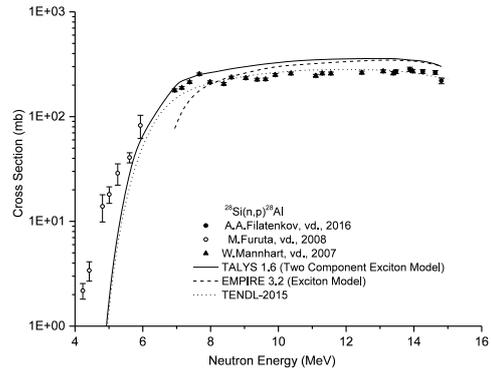


Fig. 2(a). The  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$  reaction cross-section calculation

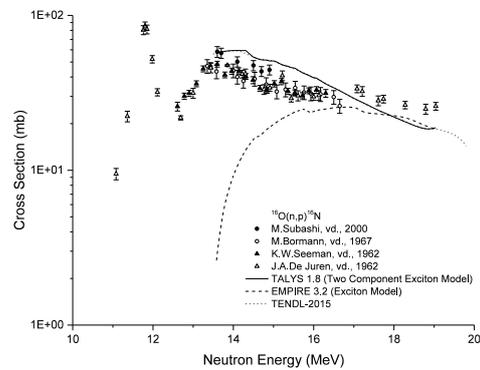


Fig. 2(b). The  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  reaction cross-section calculation

In all studied neutron induced energy region for  $^{28}\text{Si}(n,\gamma)^{29}\text{Si}$  reaction, obtained results have been given in Fig. 3(a). As it can be seen from the figure between 2.5-10 MeV neutron energy region TALYS results are in the agreement with experimental data. Since the Oxygen is a light weight element and the experimental data for  $^{16}\text{O}(n,\gamma)^{17}\text{O}$  reaction were at low energy region the obtained results for this reaction via TALYS and EMPIRE codes have been totally in disagreement with the experimental data represented as in Fig. 3(b).

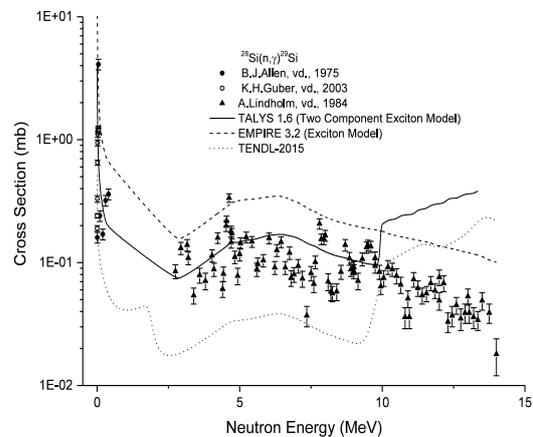
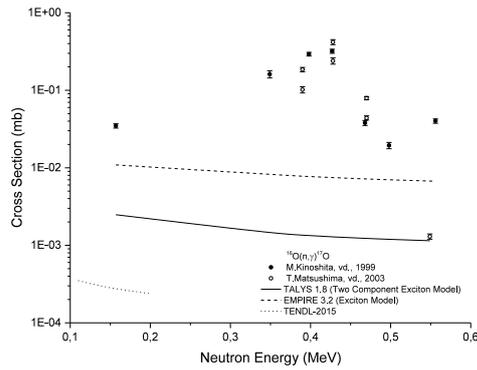
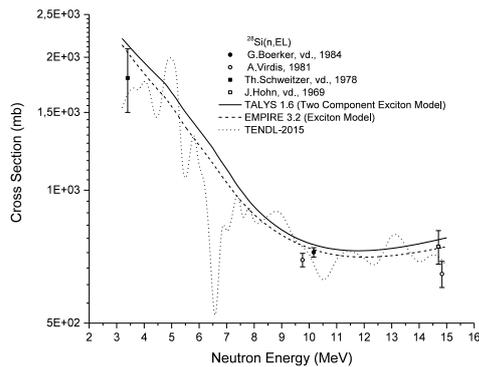
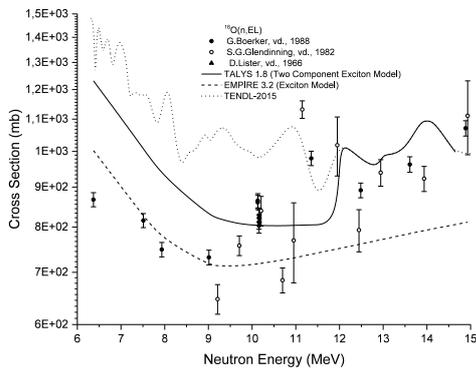
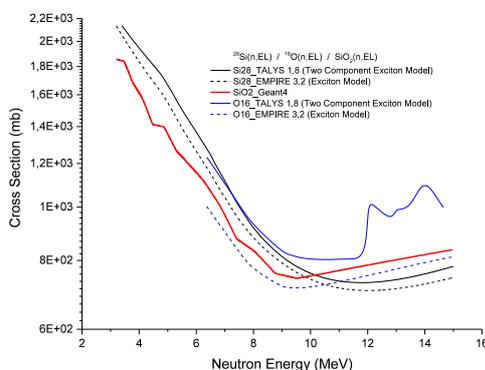
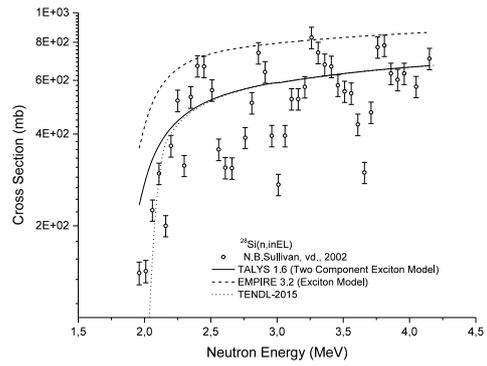
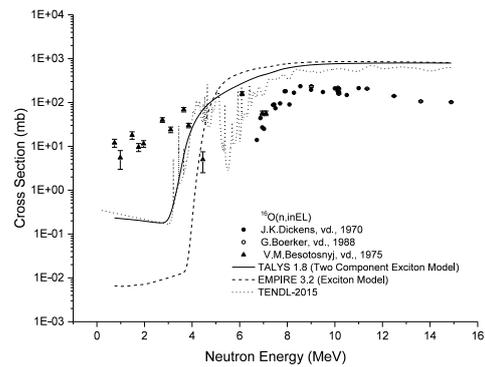
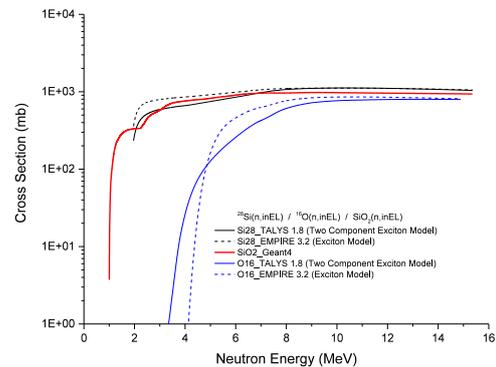


Fig. 3(a). The  $^{28}\text{Si}(n,\gamma)^{29}\text{Si}$  reaction cross-section calculation

Fig. 3(b). The  $^{16}\text{O}(n,\gamma)^{17}\text{O}$  reaction cross-section calculationFig. 4(a). The  $^{28}\text{Si}(n,\text{EL})$  reaction cross-section calculationFig. 4(b). The  $^{16}\text{O}(n,\text{EL})$  reaction cross-section calculationFig. 4(c). The  $\text{SiO}_2(n,\text{EL})$  reaction cross-section calculation

The comparisons for  $^{28}\text{Si}(n,\text{EL})$ ,  $^{16}\text{O}(n,\text{EL})$  and  $\text{SiO}_2(n,\text{EL})$  reactions have been given in Fig. 4(a, b, c) respectively while the comparisons for

Fig. 5(a). The  $^{28}\text{Si}(n,\text{inEL})$  reaction cross-section calculationFig. 5(b). The  $^{16}\text{O}(n,\text{inEL})$  reaction cross-section calculationFig. 5(c). The  $\text{SiO}_2(n,\text{inEL})$  reaction cross-section calculation

$^{28}\text{Si}(n,\text{inEL})$ ,  $^{16}\text{O}(n,\text{inEL})$  and  $\text{SiO}_2(n,\text{inEL})$  reactions have been given in Fig. 5(a, b, c) respectively. Considering all calculations completed with TALYS and EMPIRE for previously mentioned reactions, TALYS results have more agreement with the EXFOR data rather than EMPIRE results. Results obtained from GEANT4, which employed to observe the cross-sections of  $\text{SiO}_2$  material, for elastic and inelastic reactions are given in Fig. 4(c) and Fig. 5(c) where the agreement between theoretical calculation model results are observable.

The last reaction investigated in this study was the total cross-section reaction for neutron induced particle on  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{16}\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$ . When the results were examined; the  $^{28}\text{Si}(n,\text{TOT})$  reaction cross-section results were above the  $\text{SiO}_2(n,\text{TOT})$  reaction cross-section and the  $^{16}\text{O}(n,\text{TOT})$  reaction cross-section

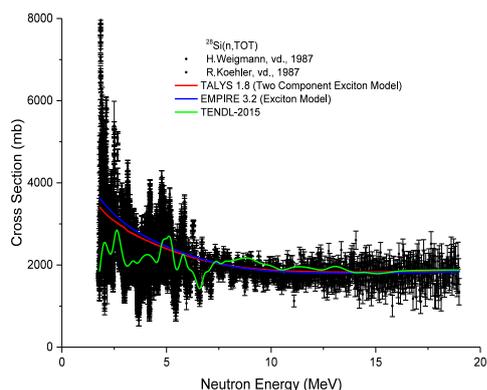


Fig. 6(a). The  $^{28}\text{Si}(n,\text{TOT})$  reaction cross-section calculation

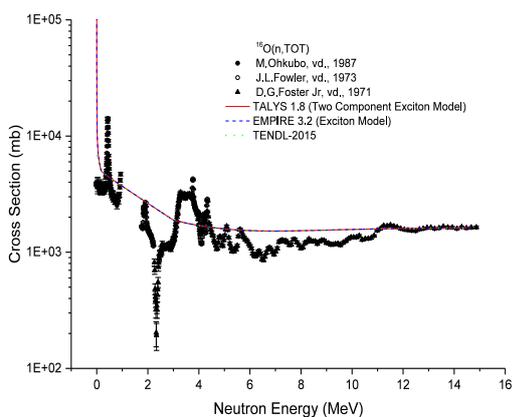


Fig. 6(b). The  $^{16}\text{O}(n,\text{TOT})$  reaction cross-section calculation

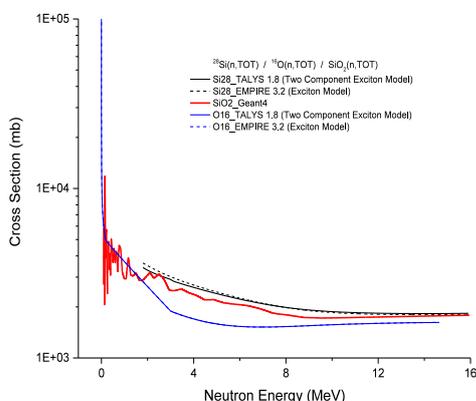


Fig. 6(c). The  $\text{SiO}_2(n,\text{TOT})$  reaction cross-section calculation

values were below the  $\text{SiO}_2$  reaction cross-section.

## Conclusion

The TALYS 1.8 Two Component Exciton model computations give similar results with experimental values for almost all reactions. On the other hand, EMPIRE 3.2 Exciton model computations are in agreement with the experimental results for elastic and inelastic reaction cross-section on both  $^{28}\text{Si}$  and  $^{16}\text{O}$ . The reaction cross-section computations for  $(n,\text{TOT})$  reactions obtained via employed models for selected isotopes almost have the same results with the experimental values.

As it can be seen from the  $(n,\text{TOT})$  reaction graphs, the reaction cross-section values decrease with the increase of induce particle energy and for  $\text{SiO}_2$  material the total cross-section values on the neutron induced reactions have an acceptable rate to be used in many applications.

Comparisons show that, in the absence of experimental results, TALYS for isotopes, and GEANT4 for compounds could be usable.

## References

1. Chundong Li., et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2014. V. 319. P. 123–127.
2. Kaplan A., Çapalı V. // J. Fusion Energy. 2014. V. 33. № 3. P. 299–303.
3. Koning A.J., Hilaire S., Goriely S. // TALYS–1.8 A Nuclear Reaction Program. Nuclear Research and Consultancy Group (NRG). User Manual. Netherlands. 2015.
4. Herman M., Capote R., Sin M., et al. // EMPIRE–3.1 Rivoli Modular System for Nuclear Reaction Calculations and Nuclear Data Evaluation, User's Manual. 2012.
5. Geant4 Collaboration // Geant4 User's Guide for Application Developers. 2014. (<http://geant4.web.cern.ch/>).
6. Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, EXFOR/CSIRS (Experimental Nuclear Reaction Data File). Database Version of 2017-04-03 (2017), (<http://www.nndc.bnl.gov/exfor/>).
7. TENDL-2015: TALYS-based evaluated nuclear data library" [https://tendl.web.psi.ch/tendl\\_2015/tendl2015.htm](https://tendl.web.psi.ch/tendl_2015/tendl2015.htm)
8. Griffin J.J. // Phys. Rev. Lett. V. 17. P. 478–480.
9. Cline C.K. // Nucl. Phys. A. 1972. V. 193 (2). P. 417–437.
10. Ribansky I., Oblozinsky P., Betak E. // Nucl. Phys. A. 1973. V. 205. P. 545–560.
11. Allison J., et al. // 2006. Geant4 developments and applications. Nucl. Sci. V. 53. № 1. P. 270–278.

# INVESTIGATION OF LONG-RANGE EFFECT IN GLASSES AFTER ION IMPLANTATION

A. Deshkovskaya

Belarusian State University of Economy,  
26 Partizanskiy ave., 220070 Minsk, Belarus, aldesch@mail.ru

The effect of long-range action, propagation of structural disturbances to distances which greatly exceed the penetration depth of implanted atoms, was found in silicate glasses subjected to ion bombardment. Conditions of bombardment: ion energy 60-500 keV, fluence  $10^{15}$ - $10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, current density 1-5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. As bombarding ions were used: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>. The presence of this effect is confirmed experimentally by a sharp increase of microhardness of the reverse side of the specimen and changes of its wear resistance. The reason of the long-range action effect is strong dynamic compression of the structural net of the surface layers on the reverse side by shock waves that accompany ion-beam treatment.

## Introduction

Bombardment of glass surface with a stream of accelerated ions gives rise to a range of physico-chemical processes, each of them particularly and all of them together can cause the change of glass properties.

One of the effects, which is produced by the ion bombardment, is the long-range effect. The radiation damages, produced by the ion bombardment, appear also beyond the implanted layer boundaries, at depths much larger, than the dopants particles range. This effect is experimentally approved by the results of investigation of the characteristics of the back sides (with reference to the irradiated sides) of the studied samples.

The long-range effect was first observed by Guseva [1, 2] for metals, and further by Pavlov [3] and Uspenskaya [4] for semiconductors.

The long-range effect for glass was discovered by the author in 1977 [5, 6] during the investigation of doped glasses by the thermo- and photostimulated exoelectron emission method. According to the experiments the intensity of the emission current signal from the non-doped (back) side of the sample was three times higher than the signal intensity for this side of the sample before doping. The sample thickness was 0.1-1.5 cm and the dopants penetration depth was not more than 1  $\mu$ m. It was noticed, that after the samples were annealed at the temperature of 500°C the long-range effect became smaller, but didn't cease.

The aim of this work is to prove the long-range effect through the other experimental methods, such as the investigation of the microhardness, wear-resistance and microrelief of the surface at both sides of the samples before and after ion implantation.

## Experiment

The subject under investigation were silicate glasses with simple and complex chemical compositions (Table 1). The samples were prepared as the parallel-sided polished plates with the dimensions of 10x10 (mm<sup>2</sup>), 20x20 (mm<sup>2</sup>) and disks with the diameter of 10 mm and 1-2 mm in thickness.

One of the sides of the sample was subjected to the ion processing in the implantation or mixing mode. The bombarding ions were selected among the single-charged ions, such as Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>. The energy was 60-500 keV,

Table 1. Chemical composition of the studied glasses

Glass type	Composition, % mass.						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Quartz	100	–	–	–	–	–	–
Low-alkali	80.5	12.0	2.0	–	0.5	1.0	4.0
High-alkali	71.3	–	–	3.6	7.0	0.4	15.8

fluence  $10^{15}$ - $10^{18}$  cm<sup>-2</sup>. The current density was not more than 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

The concentration profiles for the dopants depth distribution were calculated according to the program as described in [7].

For the purposes of ion-beam modification of glass in the mixing mode the ion bombardment was conducted through metallic films, which were preliminary deposited onto the glasses surface through the thermal or ion-plasma sputtering. The film thickness was selected according to the dopants projective range values to recoil the atom implantation.

The microhardness was measured by the dynamic ultra-microhardness tester «Shimadzu DUH-200». It's functionality allows to investigate the extremely thin surface layers of the materials and to obtain the microhardness depth distribution profiles.

The preliminary calculations of the dopants depth distribution profiles for the glasses showed, that for the selected interval of the bombarding ions energy (60-500 keV) the dopants concentration maximums are located at the depth of 0.1-0.5  $\mu$ m from the surface. For the microhardness measurement the probed glass layer depth was much larger – 2.5  $\mu$ m. The depth of the indenter penetration into the glass was measured with the accuracy of 10 nm. For both sides of the samples the experimental curves of «hardness-to- indenter penetration depth» dependency and the «load-to-Vickers indenter penetration depth» diagrams in the «load-to-deload» mode were studied.

The samples surface microrelief was studied using the «Dektak-800» profilometer. The tribological properties (wear-resistance) were studied through the «needle-on-disk» method with the further utilization of the «Dektak-800» profilometer.

## Results and discussion

Fig.1 shows the «load-to-deload» diagrams for the Vickers pyramid in quartz glasses before and

after  $\text{Na}^+$  и  $\text{B}^+$  ions implantation.

For both cases the Vickers pyramid indentation recovery was produced mostly due to the non-elastic recovery contribution than by the elastic recovery. It is clearly seen at the doped sides of the samples. The curves, obtained for the back sides of the samples, also differ from the curves for these sides before doping. The contribution of the elastic recovery of the pyramid indentation in this case is much higher in comparison to the doped side and to the same side before doping (Fig. 1).

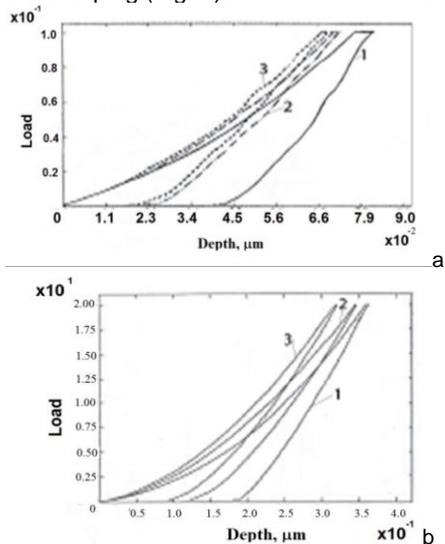


Fig. 1. The «load-to-deload» diagrams for the Vickers pyramid in quartz glasses before and after ions implantation: a -  $\text{Na}^+$  ( $E = 180 \text{ keV}$ ,  $F = 6.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ); b -  $\text{B}^+$  ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). 1 – the doped side; 2 – the original sample (before the implantation); 3 – the back side

Figure 2 gives the examples of the microhardness profiles for the glasses of simple and complex compositions obtained before and after the ion-beam modification.

It is seen from the figures, that the impact of the ion bombardment on the glass microhardness presents not only at the doped side of the samples, but also at the back side, and the level of this effects at the back side is much larger.

For all the studied cases there was the exponential behavior of the microhardness vs depth curves obtained for the back sides of the samples. It was revealed, that after doping the microhardness of the back side was up to 10 times greater than the microhardness of the original surface. The thickness of the layer with a sharp decrease of the microhardness inward the sample is  $\approx 0.7 \mu\text{m}$ .

The long-range effect is the most significant for the quartz glasses and the less for the multicomponent alkali glass (Figure 2) [8]. It was revealed, that the bombarding ions energy increase as well as the fluence rise result in the long-range effect strengthening. When the samples were annealed the microhardness-depth curves tended to the curves, obtained before the ion-beam processing, but a complete coincidence was not observed. This results show, that the long-range effect suppression produced by the annealing is not entire.

The similar results were obtained for the same

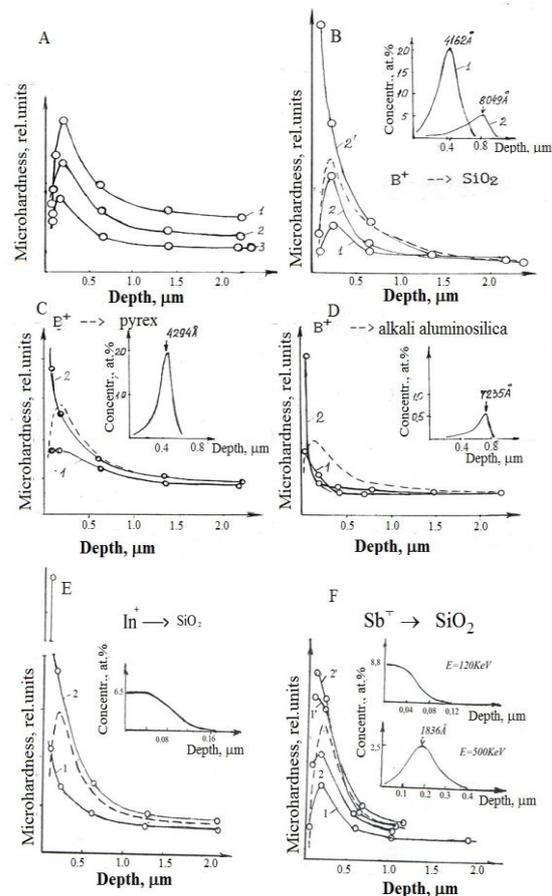


Fig. 2. The microhardness profiles for the silicate glass of various chemical compositions before and after the ion-beam processing: A: 1 – quartz glass, 2 – pyrex, 3 – alkali aluminosilicate glass; B, C, D:  $\text{B}^+$  ions doping; dashed line – the original sample (before the implantation); B: 1 – the doped side ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $F = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ); 2 – the doped side ( $E = 200 \text{ keV}$ ,  $F = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ); 2' – the back side; C: 1 – the doped side ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $F = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ); 2' – the back side; D: 1 – the doped side ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $F = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ); 2' – the back side; E:  $\text{In}^+$  ions doping: 1 – the doped side ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $F = 6.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ); 2' – the back side; F:  $\text{Sb}^+$  ions doping: 1 – the doped side ( $E = 120 \text{ keV}$ ,  $F = 6.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ); 1' – the back side; 2 – the doped side ( $E = 500 \text{ keV}$ ,  $F = 3.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ); 2' – the back side

glasses after the ion-beam modification under the mixing mode. The experimental results are given in Fig. 3.

For all the studied cases the roughness of the back side surface was higher than for the original sample before the processing (Table 2) and differed from the doped side.

The surface microrelief investigation at the both sides of the samples before and after the ion-beam processing revealed the difference between the characteristics at various sides and between the unprocessed samples (Table 2). The long-range effect is clearly seen from the swelling presence at the back side of the sample at the 5 and 6 areas boundary, which is the area, located under the doping area 5 of the sample and the area 6 near it, located under the mask. For the quartz glass doped with  $\text{Ag}^+$

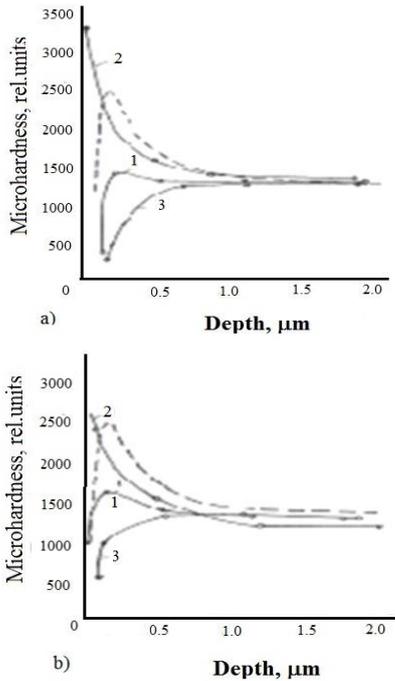


Fig. 3. The ion mixing effect on the glass microhardness profiles: a) 1 – after  $\text{Ag}^+$  mixing ( $\text{Ar}^+$ :  $E = 200$  keV,  $F = 6.2 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ); 2 – the back side; 3 – Ag (600 Å) on the glass before mixing; b) 1 – after  $\text{Au}^+$  mixing ( $\text{Ar}^+$ :  $E = 200$  keV,  $F = 6.0 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ); 2 – the back side; 3 – Au (600 Å) on the glass before mixing. The dashed line describes the original sample

Table 2. The ion-beam modification (IBM) effect on the glass surface microrelief

Glass type	IBM parameters			Roughness, Å			Sample thickness, mm
	Ion	Energy E, keV	Fluence, $F$ , $\text{cm}^{-2}$	Before impl.	Doped side	Back side	
Quartz	$\text{B}^+$	100	$3 \cdot 10^{17}$	13	416	98	1
	$\text{P}^+$	380	$6 \cdot 10^{15}$	13	166	81	1
	$\text{Na}^+$	60	$6 \cdot 10^{17}$	13	24	19	2
	$\text{In}^+$	200	$6 \cdot 10^{17}$	13	15	35	2
Low-alkali	$\text{P}^+$	80	$3.8 \cdot 10^{15}$	13	35	64	2
	$\text{As}^+$	100	$6.2 \cdot 10^{16}$	13	83	53	1
High-alkali	$\text{F}^+$	100	$3 \cdot 10^{17}$	71	185	163	2
		100	$6.2 \cdot 10^{15}$	71	190	93	2
		100	$6.2 \cdot 10^{16}$	35	524	174	2

( $E = 200$  keV,  $F = 3.0 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ ) the swelling was 45–54 Å high. The swelling height for the doping side (4) is much bigger (2955 Å). It should be noted, that the surface roughness of the same sample before the implantation was smaller, than the areas 5 and 6. This effect shows, that the radiation damages particularly penetrate into the area, covered with the mask.

When investigating the character of the Vickers pyramid indentation for various loads, the number of the cracks near the pyramid at the back side of the sample was much smaller, than before the implantation. This is also the result of the long-range effect. The long-range effect was also registered, when the wear-resistance of the ion-modified glasses was studied. After the abrasive processing of the glasses, subjected and not subjected to the ion bombardment, the groove depth and the amount of the removed

material were always different for the doping and back sides of the samples (Fig. 5).

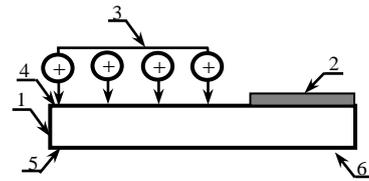


Fig. 4. The image representing the sample and the areas under study: 1 – glass sample, 2 – mask, 3 – bombarding ions flux, 4 – the doping area, 5, 6 – the areas at the back side of the sample: 5 – under the doping area, 6 – under the area covered with the mask

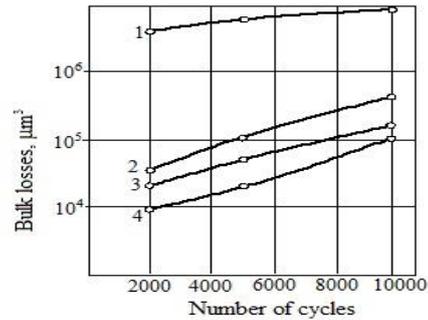


Fig. 5. The wear-resistance of the back side of quartz glasses after the ion implantation: 1 – the original sample, 2 –  $\text{Na}^+$  ( $E = 60$  keV,  $F = 6.0 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ), 3 –  $\text{Na}^+$  ( $E = 100$  keV,  $F = 2.5 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ ), 4 –  $\text{Ti}^+$  ( $E = 100$  keV,  $F = 3.0 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ )

It should be noted, that the measurement results for all the studied parameters (microhardness, roughness, wear-resistance) were influenced by the time passed between the ion-beam processing and the measurement. The measured parameters changes decreased as the time passed.

This effect reveals the relaxation reorganization of the glass microstructure in all the propagation path of the shock waves, produced by the ion bombardment.

It is impossible to synchronize the conducted measurements in time. The time impact on the measurement results makes the qualitative and quantitative interpretation of the experimental data more difficult.

However, it can be certainly stated, that in the process of dose gaining while the glass ion bombardment, its structural net elements are subjected to the elastic deformation, which penetrates into the sample as the shock wave and if the absorbed energy amount is high enough reaches the back side and reflects from it.

The shock wave propagation, involving the new structural elements into the effect produces the observed long-range effect.

## Conclusion

The experimental investigations of the glasses of three types after implantation with various ions (with the following parameters:  $E = 60$  keV,  $F = 6.0 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ) proved the presence of the long-range effect. The effect is characterized by penetration of the radiation damages, produced by the ion bombardment, inward the sample, and the consequent changing of the properties of the back side,

such as the microhardness, wear-resistance, crack-resistance and surface microrelief.

The observed effect is produced by the following: in the dose gaining process there are alternating stresses occurring in the glass. These stresses penetrate inward the sample along the ion beam direction in the form of shock waves, which reach the back side of the sample, reflect from it many times, thus leading to the accumulation of the structural damages in glass and producing the local tightening in it. The long-range effect intensity decreases with time. It is caused by a slow relaxation of the structural damages, which were produced by the ion bombardment.

Acknowledgements: In conclusion the author express her gratitude to the authorities of the Institute of ion-beam physics and materials research in Rosendorf (Germany) (Dr.nat. Richter E., Prof. Möller W.) for the provided opportunity of experimental research.

## References

1. Guseva M.I., Aleksandriya B.V. // JAP. 1961. V. 31. № 6. P. 867-875.
2. Guseva M.I. // Surface. Physics, Chemistry, Mechanics. 1982. № 4, Pp. 27-50.
3. Pavlov P.V., Popov Yu.S., Belich T.V. // Physics and techniques of semiconductors. 1974. V.8. № 5. P. 936.
4. Uspenskaya G.I. Synopsis of a Ph.D. thesis. Gorkiy, 1976. 18 p.
5. Deshkovskaya A. Mat. of the 2 All. Union Symp. «Exoelectron Emission and its. Application». Moscow, May, 1982. P. 36-37.
6. Deshkovskaya A., Zatsypin A.F., Tyukov V.V. Mat. of the IV All. Union Symp. «Exoelectron Emission and its. Application». Tbilisi. 1985. P. 67-68.
7. Zeigler J.F., Biersack J.F., Littmark K. The stopping and Range of Ions in Solids. Pergamon, New York. 1985.
8. Deshkovskaya A. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference IRS-2011. Minsk, Belarus. September 20-22. 2011. P. 213-215.

## STRUCTURE CHANGES IN SILICON IRRADIATED BY HIGH ENERGY IONS OF HYDROGEN, DEUTERIUM AND HELIUM

Margaryta Starchyk<sup>1</sup>), Galyna Gaidar<sup>1</sup>), Larysa Marchenko<sup>1</sup>), Myroslava Pinkovska<sup>1</sup>),

Volodymyr Popov<sup>2</sup>), Galyna Shmatko<sup>1</sup>), Valentina Varnina<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,

47 Nauky ave., 03680 Kyiv, Ukraine, myrglory@yahoo.com

<sup>2</sup>"RIM" STC "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine,

3 Severno-Syretskay str., 04136 Kyiv, Ukraine, info@imd.org.ua

Structural and optical properties of silicon irradiated by ions of 6.8 MeV hydrogen ( $p^+$  or  $H^+$ ), 13.6 MeV deuterium (heavy hydrogen  $^2H^+$  or  $D^+$ ) and 27.2 MeV helium ( $\alpha$ -particles or  $He^{2+}$ ) with fluences  $\Phi \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  were studied using the complex of methods: selective etching and metallographic, ellipsometry and profilometry. The irradiated crystals were cut along the direction of irradiation, allowing to study the properties of silicon in the region of the ions' path, braking and behind it. The projection lengths of the path of the ions of a given energy are about 360 microns for  $p^+$  and  $He^{2+}$  and about 780  $\mu\text{m}$  for  $D^+$ .

The main structural defects are observed in the braking region, where concentration of radiation defects is the largest. The widths of etched lines along ion stopping change in the direction from the sample edge (where temperature was lower due to the sample cooling during irradiation) to the center of irradiation and depend of the ion type.

After proton irradiation silicon structure in the path region does not sufficiently change. Structure of the path region of helium irradiated Si changes essentially from the crystal form to the highly destroyed (perhaps, polycrystalline). At currents about 0.25 - 0.45  $\mu\text{A}$  and fluences  $\Phi \geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  the defect "walls" parallel to the stopping line appeared both in the path region, and behind stopping line at the distance equal to double projection length of the path. The number of the "walls" depended on the ion beam intensity.

We consider that the soliton mechanism is responsible for the ordered structure creation in the region behind the stopping line. Periodic structures in the path region might appear due to the moving of the recrystallization front of the highly disordered layers, possible, amorphous, in the process of the highly energetic long-lasting ion irradiation.

## Introduction

Modern radiation doping of semiconductors by ion beams is characterized by the creation of layers with different from matrix properties due to controlled input of impurities and defects. The method makes it possible receiving of hidden layers with other conductivity type, forming of p-n-junctions, passivation of tensions and defects and getting of new electrical and photovoltaic characteristics.

Currently the behavior of nonequilibrium system of defects under long-lasting energetic irradiation has not been established yet and the influence of ions with about tens MeV energy range on silicon properties is the least studied. We present the data of structural changes of Si, irradiated by 6.8 MeV hydrogen (protons), 13.6 MeV deuterium (deuterons), and 27.2 MeV helium ( $\alpha$ -particles) ions with fluences

$\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and show the perspective to use such ion beams for radiation doping technology.

## Experiment

Structural and optical properties of ion irradiated silicon crystals were studied by the complex of methods: selective etching and metallographic, ellipsometry and profilometry. Silicon crystals, grown by the Czochralski and floating-zone methods, with dislocations ( $N_D \approx 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) and without them were used. Samples were grinded, polished, etched and irradiated by light ions (6.8 MeV protons, 13.6 MeV deuterons, and 27.2 MeV  $\alpha$ -particles) by fluences  $\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  in cyclotron U-120 of Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine. The irradiation temperature was  $\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , as during irradiation the

samples were cooled by water. The projection length of the ions' path of given energies are about  $360 \mu\text{m}$  for  $\text{p}^+$  and  $\text{He}^{2+}$  and about  $780 \mu\text{m}$  for  $\text{D}^+$ . The irradiated crystals were cut along the direction of irradiation, allowing to study the properties of silicon in the region of the ions' path, braking and behind it.

Selective etching shows the difference in oxidation during chemical etching in the defective and defect-free regions of silicon. Pictures of Si structures in the ion path, stopping and behind path regions for different irradiations are given in Fig. 1, where we can see also the dark stopping line  $s$ .

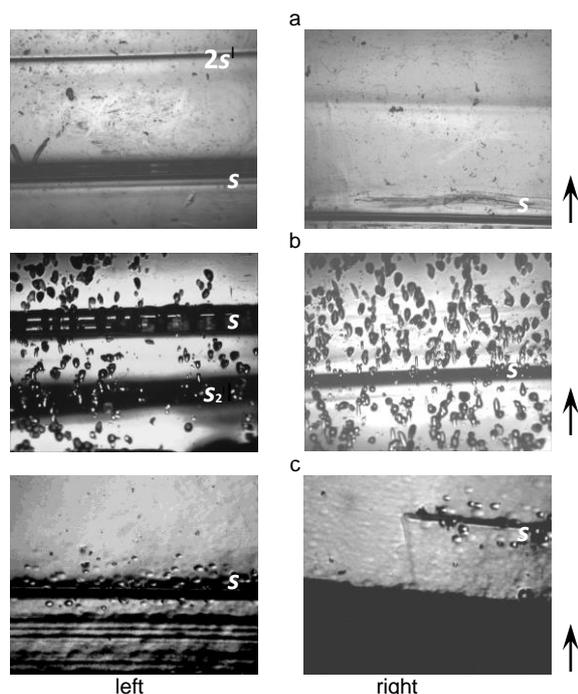


Fig. 1. The picture of selective etching ( $\times 150$ ) of silicon irradiated by various ions: a – 6.8 MeV hydrogen; b – 13.6 MeV deuterium; c – 27.2 MeV helium. Left side of the picture is in the center and right side is in the edge of the irradiated area. An arrows show the direction of irradiation

The highest changes were observed in the braking region, where concentration of defects was the largest. The widths of etched lines along the ion stopping region are  $30 - 80 \mu\text{m}$  ( $\text{p}^+$ );  $30 - 130 \mu\text{m}$  ( $\text{D}^+$ ) and  $140 - 200 \mu\text{m}$  ( $\text{He}^{2+}$ ), in the direction from the edge to the center of irradiation. The minimal values of etched lines' width in the path region for all kind of ions were identified in the edge of irradiated part of Si, where temperature was lower due to the sample cooling. The structure of the stopping region for the deuterium ion irradiation was more complicated in comparison with protons, and two etched lines were observed: first line  $s$  is in the stopping region

and the additional second line  $s_2$  is closer to the surface of irradiated sample (Fig. 1, b, left side).

After proton irradiation silicon structure in the path region does not change. Structure of the path region of helium irradiated Si changes from the crystal form to the highly destroyed (perhaps, polycrystalline). At currents about  $0.25 - 0.45 \mu\text{A}$  and fluences  $\Phi \geq 10^{16} \text{cm}^{-2}$  the defect "walls" parallel to the stopping line appeared in the path region (Fig. 1, c, left side), as well as behind stopping line at the distance equal to double projection length of the path. The number of the "walls" depended on the ion beam intensity [1].

Ellipsometry and profilometry studies indicated also on complex defect structure in the ion path region of the irradiated Si, depending on ion's mass, energy and time of irradiation. Absorbing and reflection constants in near surface region changed sharply at high fluences ( $10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) for hydrogen and helium ions, and profilometry measurements fixed the difference in the profile of the irradiated and non-irradiated parts of Si [2].

We assume that the soliton mechanism is responsible for the ordered structure creation in the region behind the stopping line of ions. Periodic structures in the path region, on our opinion, appear due to the moving of the recrystallization front of the highly disordered layers, possible, amorphous, in the process of the highly energetic long-lasting ion irradiation.

## Conclusion

Studies of the optical and structural properties of silicon irradiated by the highly energetic light ions (6.8 MeV hydrogen, 13.6 MeV deuterium and 27.2 MeV helium) with fluences  $\Phi \geq 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  have revealed the complex character of the defect creation: number and width of the etched lines of tension depended on ion's mass, energy and time of irradiation. Radiative doping (the controlled introduction of structural defects) makes it possible receiving in the depth of silicon  $\leq 780 \mu\text{m}$  the thin layers ( $30 - 200 \mu\text{m}$ ) with properties various from the initial matrix.

## References

1. Varnina V., Litovchenko P., Marchenko L., Pinkovska M., Popov V., Starchyk M., Shmatko H., Dmytruk M., Kondratenko O. // 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications. 12-15 May 2014. Kaunas, Lithuania. Program and Materials. P. 347-350.
2. Starchyk M.I., Marchenko L.S., Pinkovska M.B., Shmatko G.G., Varnina V.I. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2015. V. 18. № 13. P. 292-296.

## INVESTIGATION OF PROTON AND ALPHA RADIATION EFFECTS ON POLYMER CONCRETE BY USING GEANT4

Ali Nadi Kaplan<sup>1)</sup>, Mert Şekerçi<sup>2)</sup>, Veli Çapalı<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Technology, Department of Civil Engineering, Isparta, Turkey, nadikaplan@sdu.edu.tr

<sup>2)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Isparta, Turkey, mertsekerçi@sdu.edu.tr, velicapalı@sdu.edu.tr

In this study, the effects of proton and alpha radiation on polymer concrete material have been investigated by using GEANT4 which is a freely distributed code with a very wide range of use. The polymer's selection is due to its preferable regarding its physical and chemical properties such as low cost of production, ease of synthesizing and light weight etc. The radiation effects of different induced particles and also stopping power and penetrating distance investigations have been done to examine the possibility of using the polymer concrete as shielding material. To reach our aim as simulating the different situations, GEANT4's PhysListEmStandard and G4EmStandardPhysics libraries have been employed for two types of polymer concrete samples where one has 0 % natural standard CEN sand while other has 75 % of natural standard CEN sand. The rest of the studied materials consists of polyester resin. Obtained results such as the penetrating distance and the stopping power have been discussed for both studied materials.

### Introduction

Scientific developments in many fields are oriented to make human life more easy and comfortable. To reach the mentioned aim, scientific researches help to the technological developments and vice versa within a loop. Those two sides of new era always keep their improvement and shape the human life. Among all science branches, natural and engineering sciences have almost the most important place in the determination of mankind's destiny. From the first known scientific explores to our present time and in the planning of future investigations, human beings always questioned to the nature they are living in. Even philosophical and other social sciences have asked and still asking the questions which could only be answered with natural sciences and engineering skills. Due to that, there has been always a tendency to the natural sciences such as physics, chemistry, mathematics etc. and engineering sciences. The most former engineering branch is civil engineering which emerged with the transition of settled life and continuously improving and developing ever since. One sub branch of civil engineering investigates the properties and characteristics of construction materials to produce more effective, environmental friendly and convenient materials. Those kind of materials are generally used in new style eco buildings, low cost mass housing and also scientific research and application buildings such as particle accelerator facilities and nuclear reactors. Nuclear reactors are one of the piece of scientific art and have a many purpose wide range use. The most known reason of the nuclear reactor's usage is to produce electricity energy which is an indispensable request of our daily lives. Operating a nuclear reactor employs the nuclear fission principle to generate heat and transform that energy into electricity. As a result of fission principle, energetic neutrons and other particles occur during the fission process and some of them with unexpectedly high energy, flux or intensity may cause unpredicted injuries or consequences. To avoid from the harm of the secondary particles and other heavy ions that may be produced during fission and also to keep the environment nuclear clean and safe, many

precautionary steps have been developed and applied. One of them is the shielding which has a vital importance on operating a nuclear reactor. To be able to construct the shielding as much as possible to protect the environment around the sophisticated research facilities such as nuclear power plants and accelerator complexes, different materials also different composites have been investigated and studied so far. One of the new focus point of the scientists is now the use of an old known material which is polymer. Polymer concrete (PC) has been in use since the third quarter of the 20<sup>th</sup> century and the attention to the studies increasing rapidly for the use of PC's in different areas [1]. The reason of wide range use of polymer based materials is due to their ease of synthesis and their chemical/physical properties such as light weight, convenient, durable and low production cost [2]. The wide used polymer concrete has been developed by combining the different type of aggregates according to the PC's use of purpose and the polymers as binders instead of cement and water [3]. In many cases, where the primary concern is the time and cost efficiency, scientists refer to the computer based simulation techniques. With one other improved engineering branch, computational sciences, it is possible to simulate a situation and investigate the processes about the specific one. There exists enormous number of simulation programs and techniques to study the requested situation. One of the most known and preferred program is called GEANT4 [4] which is the abbreviation of "Geometry and Tracking For". The name of software remains continues after itself due to the very wide usage area of it such as medical applications, particle accelerator design and investigation, particle-material interactions investigation, space science applications and investigations, nuclear reaction investigations and military purposes. In this study, the simulation ability of GEANT4 has been used to investigate the particle-material interaction of the PC under proton and alpha induced particles which aimed to be used as shielding material for fission nuclear reactors. To simulate the effects of induced particles and see the interactions involving penetrating distance of the particles and the stopping

power of PC for each particle, PhysListEmStandard and G4EmStandardPhysics libraries have been selected among many exists inside GEANT4 and the materials have been identified one by one inside the created environment that has the studied sample and geometry inside it.

### Experimental

The shielding from unexpected radiation to avoid from its harm and danger has vital importance. To be protected from the harms of radiation, shielding is one of the most possible and common way. In this study, one of the possible shielding material which is polymer concrete has been investigated by using two different combination of its ingredients. In the first sample, named as "Material 1", the mixture contains 0 % of natural standard CEN sand while the second sample, named as "Material 2" contains 75 % of the mentioned material. For the first studied materials, the mixture contains 100 % polymer while the second studied material has 25 % polymer in this situation. The first sample contains 98,4 % polyester, 1,2 % Methyl Ethyl Ketone Peroxide (MEKP) and 0,4 % liquid cobalt solution for some cases as set accelerator. On the other hand, second sample contains 75 % natural standard CEN sand, 24 % polyester, 0,8 % MEKP and 0,2 % liquid cobalt solution for given purpose within the previous material. Both materials with 100 cm x 100 cm dimensions generated inside GEANT4, have been exposed to alpha and proton induced radiation in the energy interval of 1-250 MeV by using GEANT4 to see the effects and results of mentioned particles on the studied sample materials.

### Results and Discussion

Obtained results for different induced particles by using GEANT4 have been given in the following figures and in the tables as Table 1 for the alpha induced situation where Table 2 represents the for the proton induced situation.

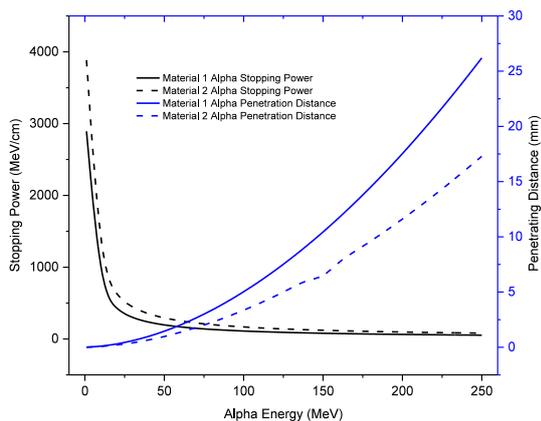


Fig. 1. Stopping power and penetrating distance results on both materials for alpha induced situation

The results for alpha induced situations on both sample materials are given in Fig. 1 as graphics and as numeric results on Table 1. As it can be seen from the graph easily, with the increase of incoming particles energy the penetrating distance of alphas

Table 1. Stopping power and penetrating distance results on Material 1 for alpha induced situation

Alpha Energy (MeV)	Material 1 Stopping Power (MeV/cm)	Material 1 Penetrating Distance (mm)	Material 2 Stopping Power (MeV/cm)	Material 2 Penetrating Distance (mm)
1	2893.43	0.003828	3883.58	0.002375
10	685.099	0.0856658	991.362	0.06048
20	403.561	0.284907	593.686	0.197014
30	292.752	0.581669	434.471	0.397833
40	232.405	0.969439	346.587	0.658538
50	194.122	1.44339	290.257	0.957806
60	167.475	2.00053	250.952	1.34793
70	147.789	2.63844	221.807	1.77332
80	132.605	3.35482	199.462	2.25008
90	120.512	4.14768	181.594	2.77663
100	110.637	5.01547	166.992	3.35196
110	102.411	5.95665	153.764	3.97507
120	95.4455	6.96985	144.39	4.64506
130	89.467	8.05382	135.47	5.36113
140	84.2759	9.20736	127.729	6.12249
150	79.7238	10.4293	120.917	6.2834
160	75.6973	11.718	114.885	7.77797
170	72.1093	13.0739	109.504	8.67072
180	68.8904	14.4947	104.673	9.60601
190	65.9857	15.98	100.31	10.5832
200	63.3504	17.5289	96.3488	11.6018
210	60.9483	19.1405	92.7425	12.6611
220	58.7492	20.8139	89.4327	13.7606
230	56.728	22.5485	86.3889	14.8988
240	54.8637	24.3435	83.5798	16.0782
250	53.1384	26.1981	80.9788	17.2955

on both samples increases too yet the rates of the increases are different and the gap between the differences gets greater on the higher energies. From there, it could be said that, by using natural standard CEN sand will make the material more suitable for shielding. On the other hand, stopping power rates decreases with the increase of energy contrast to the penetrating distance and the rate of Material 2 bends on early energies respect to Material 1 which does not contain natural standard CEN sand. The result shows us that the use of CEN sand as an additive makes the material more convenient to be used as shielding material. The consequences which could be seen from Fig. 1 are detailed for further purposes and more mathematical calculations as given in Table 1.

In this study, the same calculations have been completed for proton induced situation like completed for alpha particle before. Fig. 2 represents the obtained results in graphical form for the proton induced situation. The obtained results from GEANT4 simulation, which also used for plotting the graphs, have been given in Table 2 for each studied sample materials with the obtained stopping power and penetrating distance values for each of them. For proton particle induced situation, results have been shaped similar to the alpha induced particle

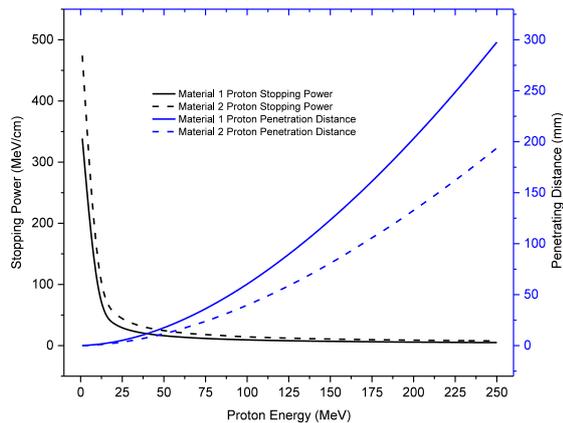


Fig. 2. Stopping power and penetrating distance results on both materials for proton induced situation

Table 2. Stopping power and penetrating distance results on Material 1 for proton induced situation

Proton Energy (MeV)	Material 1 Stopping Power (MeV/cm)	Material 1 Penetrating Distance (mm)	Material 2 Stopping Power (MeV/cm)	Material 2 Penetrating Distance (mm)
1	338.7	0.0189312	474.197	0.0138497
10	59.059	0.99485	87.6763	0.646885
20	33.5291	3.29612	50.3205	2.2205
30	24.0838	6.87205	36.3802	4.59385
40	19.0796	11.5757	28.9246	7.7014
50	15.9561	17.336	24.2457	11.4961
60	13.8115	24.0952	21.0246	15.9399
70	12.2437	31.8046	18.6631	21.008
80	11.0455	40.4202	17.4645	26.6496
90	10.0985	49.9034	15.4243	32.8608
100	9.3312	60.2102	14.243	39.6117
110	8.696	71.3299	13.3009	46.8799
120	8.1614	83.2095	12.4906	54.6456
130	7.70513	95.8294	11.7985	62.8209
140	7.31107	109.162	11.2004	71.5948
150	6.96727	123.182	10.6782	80.7414
160	6.66468	137.873	10.2185	90.3171
170	6.3963	153.218	9.8105	100.803
180	6.14709	169.202	9.44607	110.7
190	5.91762	185.807	9.11856	121.481
200	5.71084	203.019	8.82267	132.637
210	5.52357	220.823	8.55406	144.158
220	5.35318	239.206	8.30915	156.037
230	5.19752	258.152	8.08288	168.266
240	5.05477	277.65	7.8624	180.836
250	4.9234	297.684	7.65954	193.739

situation however, the numeric values on the penetrating distance axis almost multiplied by a factor of ten. The shape of the penetrating distance on both materials shows that the increase of the incoming particles energy results as the increase of penetrating distance. Even the penetrating distance value increases with the increase of energy, the Material 2 has more acceptance for the possible use of a promising shielding material, rather than Material 1. In the perspective of stopping power values, the declining decrease with the increasing energy, has the some shape with alpha particle induces situation yet the numerical values on the axis has one-tenth obtained for alpha particles.

## Conclusion

In this study, we aimed to investigate the effects of alpha and proton radiations on the PC material. To understand the effects of mentioned radiations on two different PC samples, where one contains natural standard CEN sand while other sample does not, both samples have been exposed to alpha and proton radiations within the energy interval of 1-250 MeV via the GEANT4 simulation program. To create as much as realistic situations inside the GEANT4 simulation, the materials have been generated with the dimensions of 100 cm to 100 cm.

Due to the nature of the selected radiation particles, as expected the penetrating of alpha resulted lower than the penetrating of proton. All simulation results show that, the sample produced by adding the natural standard CEN sand, has more acceptable values in the manners of stopping power and penetrating distance to be used as a shielding material between 1-250 MeV energetic alpha and proton radiations.

## References

1. Young R.J. // Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London. 1981. 331 p.
2. Hollaway L. // Polymer and Polymer Composites for Civil and Structural, Engineering. Netherlands: Springer, 2012. 259 p.
3. Kumar R. // A Review on Epoxy and Polyester Based Polymer Concrete and Exploration of Polyfurfuryl Alcohol as Polymer Concrete. Journal of Polymers. 2016. 13.p.
4. Agostinelli S., et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2003. V. 506. P. 250-303.

## THERMAL ANNEALING AND SIMULATION OF FISSION FRAGMENT SELF-IRRADIATION OF BADDELEYITE

Michael Lee<sup>1)</sup>, Jacques O'Connell<sup>1)</sup> and Vladimir Skuratov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, University Way, Port Elizabeth South Africa, michael.lee@nmmu.ac.za, jacques.O'Connell@nmmu.ac.za

<sup>2)</sup>Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru

The discovery of loop type defects along straight lines originating from uranium inclusions in natural zirconia (baddeleyite) was the first evidence for radiation tracks in this material. The tracks were assumed to be a result of U fission fragments. The physical processes such as change in pressure and temperature before and after the volcanic emplacement process was unknown. However, the crystalline transition from tetragonal to monoclinic in the range 700 -1100 C is well known. It was therefore necessary to use the same material and expose it to 167MeV Xe ions to simulate the U fission fragment tracks. The as-irradiated bulk material was subsequently annealed at 800 C and thin sections were vacuum heated in-situ up to 500C. The microstructure of the material, before and after annealing was investigated by transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the loop like structures along the fission tracks could be produced after annealing. The application of high resolution TEM demonstrated the presence of a localized tetragonal phase transformation, which was quenched into the ion track material being surrounded by monoclinic bulk material (the stable isomorph at room temperature).

### Introduction

Previous reports [1] have commented on the lack of a detailed microstructural analysis for natural zirconia (baddeleyite) which would possibly provide information on the nature of primary and secondary physical alteration mechanisms, and hence the geothermal history of the material. It was previously assumed that uranium, which is used for geological dating, is in solid solution with the zirconia. However, it has been shown that the uranium oxide is not in solid solution and forms inclusions within the zirconia matrix [2]. Considering the age of the material it should be expected that there should be evidence for radiation damage in the zirconia from the uranium oxide inclusion. It was found that zirconia found in the presence of natural radioactive uranopyrochlore deposits did not reveal any thermal or radiation induced structural damage [1,3]. However, we previously demonstrated the existence of straight lines of defects originating from UO<sub>2</sub> inclusions in natural zirconia [4], which are believed to be due to recoil ions from uranium fissions. In this work we firstly simulated such fission fragment impact through swift heavy ion irradiation followed by thermal annealing (bulk and in situ) by comparing the microstructure of resulting latent tracks to those shown previously. Secondly, the presence of quenched high temperature isomorphs (tetragonal or cubic) in the proximity of the ion tracks was investigated.

### Experimental

A thin section (~2mm) of a Phalaborwa baddeleyite xenocryst was irradiated with 167 MeV Xe ions at the FLNR cyclotron complex in Dubna, Russia to a fluence of  $2 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. These ions agree well in mass and energy to U fission fragments. Irradiation was performed at room temperature and TEM lamellae were prepared in cross section and plan view geometry using an FEI Helios Nanolab FIB. These lamellae were examined using a double Cs corrected ARM 200F operating at 200 kV in both TEM and STEM mode. Two methods used for thermal annealing were used: (1) An as-irradiated bulk sample was annealed in a quartz tube furnace

for 20 minutes at 800°C under argon flow (2) a TEM lamella containing as-irradiated material was annealed in situ under vacuum in the TEM. The in situ heating of the sample was performed in the TEM using a Dens Solutions Wildfire holder.

### Results and Discussion

Figure 1 shows a BF TEM micrograph of straight lines of loop-like defects extending into a ZrO<sub>2</sub> crystal from a UO<sub>2</sub> inclusion in as-received material. It is assumed that these defects were produced by fission recoils originating from the UO<sub>2</sub>.

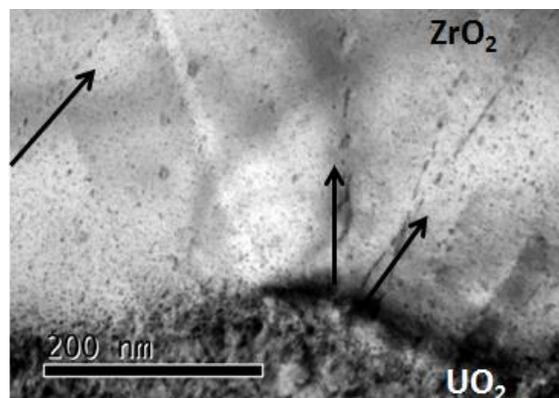


Fig. 1. Lines of loop-like defects originating from a UO<sub>2</sub> inclusion in natural ZrO<sub>2</sub>

Figure 2 shows two BF TEM micrographs of latent tracks in the same material in cross-section (a) and plan view (b). Individual tracks have a rectangular cross section and consist of defects aligned at a slight angle to the incident radiation. The high magnification BF TEM micrograph of the latent track shown in figure 3 demonstrates the discontinuity of the tetragonal tracks. This is due to the a-c mismatch between the tetragonal and monoclinic phase.

In figure 4 the HAADF (a) and BF (b) STEM micrographs are shown for one such latent track along the ion direction. The track core consists of a rectangular (in cross section) region where a phase transformation has occurred. Figure 5 shows similar

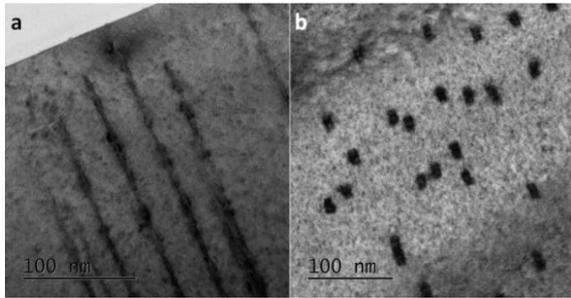


Fig. 2. BF TEM micrographs in cross-section (a) and plan view (b) of 167 MeV Xe latent tracks in natural  $ZrO_2$

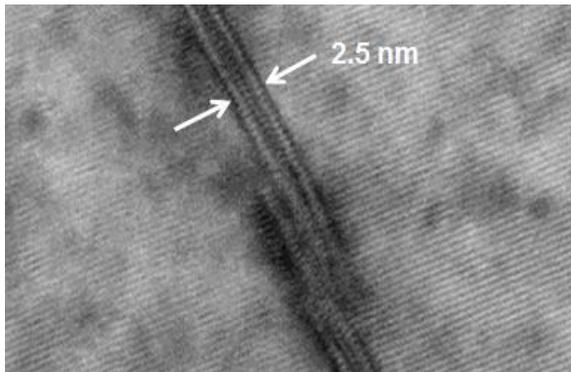


Fig. 3. BF TEM micrograph showing magnified view of a latent track in  $ZrO_2$  as shown in figure 2(a)

structures as in figure 1 after annealing at 800°C for 20 min.

### Conclusion

Latent track geometry in the natural and simulated systems was found to be distinctly different with the simulated system exhibiting more continuous tracks with a larger diameter. The simulated tracks were also rectangular in cross-section unlike the loop-like structures found in the natural system.

The discrepancy is believed to be due to the thermal history of the natural system. Room temperature irradiation is known to quench in defect

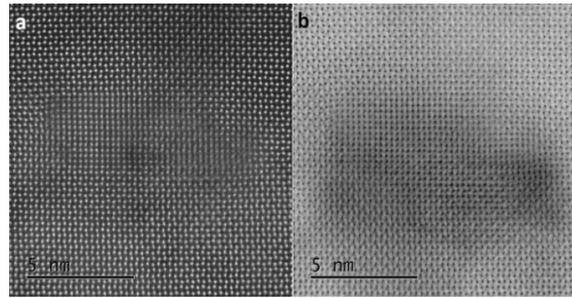


Fig. 4. BF TEM micrograph showing magnified view of a latent track as shown in figure 2(a)

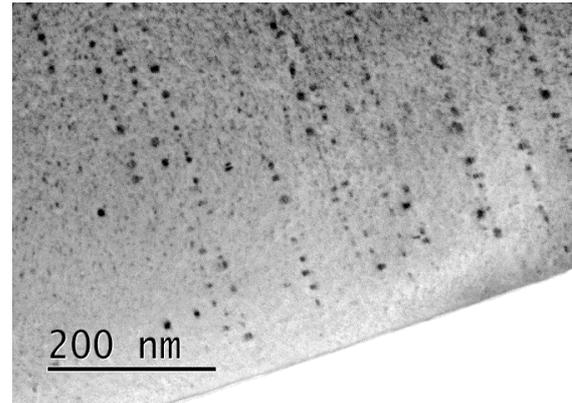


Fig. 5. BF TEM micrograph of latent tracks after annealing at 800°C

structures that will at least partially anneal out during subsequent heat treatment as shown in the annealed specimens. Post annealing the ion track morphology of the simulated system closely resembled that of the natural system.

### References

1. Lumpkin G.R. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 274. P. 206.
2. Lee M.E., O'Connell J.H. and Goosen W.E. // Proc. Microsc. Soc. South. Afr. V. 45. P. 43.
3. Degueldre D. and Hellwig C.H. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 320. P. 96.
4. Lee M.E., O'Connell J.H. and Janse van Vuuren A. // Proc. Microsc. Soc. South. Afr. 2015. V. 45. P. 43.

## MODIFICATION OF AMORPHOUS Si-RICH SiN<sub>x</sub> MATRIX BY IRRADIATION WITH SWIFT HEAVY IONS

D. Murzalinov<sup>1)</sup>, A. Akilbekov<sup>1)</sup>, A. Dauletbekova<sup>1)</sup>, L. Vlasukova<sup>2)</sup>, M. Makhavikov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University,

2 Satpaeva str., 0100008 Astana, Kazakhstan, alma\_dauletbek@mail.ru

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, vlasukova@bsu.by

<sup>3)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,  
7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus, m.mohovikov@gmail.com

The effects of 200 MeV-Xe<sup>+</sup> irradiation with fluencies of (10<sup>9</sup>-10<sup>14</sup>) cm<sup>-2</sup> on the phase-structural transformation of Si-rich SiN<sub>x</sub> film deposited on Si substrate by LPCVD have been reported. It has been shown from RS data that the SHI irradiation results in the dissolution of amorphous Si nanoclusters in nitride matrix. It has been shown, too, that the SHI irradiation leads to quenching a visual PL from nitride films. It can be suggested that SHI irradiation before annealing can result in the formation of Si phase in nitride matrix with less Si excess in comparison the ordinary thermal annealing.

### Introduction

Swift heavy ion (SHI) projectiles can produce point defects, defect clusters and ion latent tracks - extended damage regions along ion trajectories - in an irradiated target. Ion tracks were first observed in nuclear fission reactors [1] and since then they have been widely studied due to their growing list of technological applications.

It is possible to modify thin films of insulators by means of SHI irradiation. Owing to a different chemical reactivity than virgin matrix, the latent track regions in SiO<sub>2</sub> can be transformed into nano- or microchannels by means of etching in hydrofluoric acid (HF) solutions [2-4]. Another promising field is a possibility for controlling the shape and size of nanoclusters embedded in dielectric matrix by means of SHI irradiation. The authors of Refs [5-8] have reported a shape transformation of Ag, Au, Co and InAs nanoparticles embedded into amorphous SiO<sub>2</sub> films from spherical one to conical or elongated along the SHI beam direction. A new wave of interest in studying the SHI-SiO<sub>2</sub> interaction is due to a possible usage of SHIs for the creation of Si-based light-emitting nanostructures via SiO<sub>2</sub> disproportionation in the ion tracks [9, 10] or via a formation of Si nanoclusters in sub-oxide (SiO<sub>x</sub>) due to the ion beam induced separation of semiconductor phase from oxide phase [11]. While most of the previous studies have concentrated on SHI induced modifications of SiO<sub>x</sub> thin films, the effect of ion irradiation on the Si-nanostructures embedded in a-SiN<sub>x</sub> matrix has not been studied. Silicon nitride is one of the most important dielectrics in the current planar silicon technology. Amorphous silicon nitride films are used in the integrated circuit production as insulating and passivating coatings due to their prominent dielectric and thermal properties in combination with chemical inertness. In the last decade, the light-emitting properties of silicon nitride and its potential application as a light source are in focus of scientific interest.

In this paper, we have studied the SHI irradiation effects on the structural and optical properties of Si-riched SiN<sub>x</sub> layers deposited on Si substrate.

### Experimental

The Si-rich nitride film was deposited on n-type (100)-oriented Si substrate by low pressure chemical

vapor deposition at 800°C using the gaseous mixture of dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and ammonia (NH<sub>3</sub>) as precursors. The SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> relation was changed during a deposition process in order to form nitride film consisted of two layers with different stoichiometric parameter "x". It was made for the sake of comparison the effect of annealing and SHI irradiation on the SiN<sub>x</sub> matrices differed in the level of excessive (in comparison with stoichiometry) Si content. The refractive index of nitride film measured by laser ellipsometry was equal to 2.22. The samples with the size of 1×1 cm<sup>2</sup> were cut out of SiN<sub>x</sub>/Si wafer and irradiated at the cyclotron DC-60 (Astana, Kazakhstan) with 200 MeV Xe ions in fluence range of (10<sup>9</sup>-10<sup>14</sup>) cm<sup>-2</sup>. A part of the samples was annealed in nitrogen ambient at 1100 °C during 60 min in a resistance furnace. The composition of as-deposited SiN<sub>x</sub> film was determined by Rutherford backscattering spectrometry using 1.3 MeV He<sup>+</sup> ions from HVE accelerator. The amount of excessive silicon Si<sub>exc</sub> in SiN<sub>x</sub> layers was calculated by the equation from [12]:

$$Si_{exc} = \frac{Si_{at.\%}}{Si_{at.\%} + N_{at.\%}} - \frac{3}{7}. \quad (1)$$

The structural properties of nitride samples were investigated using Raman scattering (RS) technique on both as-deposited and irradiated samples. RS measurements were carried out by micro-Raman setup Nanofinder. The samples were excited with a laser beam (λ = 355 nm) and the scattered light was detected in back-scattering geometry at room temperature. The spectra of photoluminescence (PL) were registered at room temperature in the spectral region of 350 – 800 nm using a He-Cd laser source with λ = 325 nm. The structural transformations in SiN<sub>x</sub> layer after irradiation and annealing were investigated by transmission electron microscopy in the "cross-section" geometry (XTEM) using a Hitachi H-800 microscope operated at 200 keV.

### Results and Discussion

Figure 1 shows RBS spectrum and calculated depth profile of the nitride film composition. One can see that there are two regions at the dependence "Si and N atoms concentration – nitride film's depth" differed in Si/N relation. A subsurface nitride layer

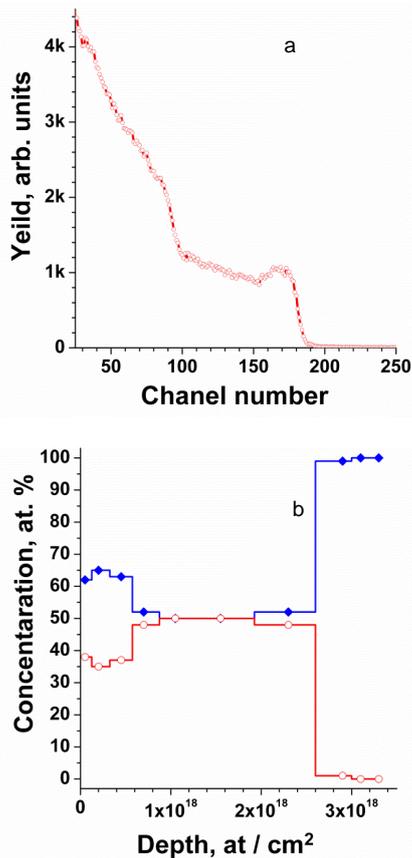


Fig. 1. RBS spectrum of as-deposited SiN<sub>x</sub> film (a) and depth profile of Si (◆) and N (○) concentrations (b)

is characterized with “x” of 0.54 (SiN<sub>0.54</sub>). It corresponds to the amount of excessive silicon (Si<sub>exc</sub>) ≈22 %. Underneath that subsurface region the layer with “x” of 1.0 (SiN<sub>1.0</sub>) is situated. The level of excessive Si in this region amounts to ≈7 %.

The existence of two layers in the nitride film under investigation is proved by TEM data. Figure 2 depicts TEM “cross-section” images of the as-deposited sample as well as the samples after annealing and after Xe<sup>+</sup> ions irradiation followed by annealing. Two layers are clearly seen on the TEM-image of as-deposited nitride film: a subsurface layer with the thickness of ~80 nm and under that - the second one with the thickness of ~290 nm (Fig. 2A).

Annealing results in the formation of the inclusions of dark contrast in the subsurface nitride layer. Taking into account the substantial level of excessive Si in this region (≈22 %) one can conclude that these inclusions are Si precipitates. It is well known that high-temperature thermal annealing of Si-rich SiN<sub>x</sub> films leads to the formation of Si nanocrystals embedded in nitride matrix. It should be noted the absence of any precipitation in the second nitride layer situated deeper with the level of excessive Si ≈7 %.

Combined influence of the SHI irradiation at first and annealing afterwards has been shown in Fig. 3c. It should be marked that the dark inclusions are getting bigger in comparison with the sample after annealing only. The thickness of the layer with Si precipitates is equal to ~100 nm in comparison with

~80 nm for the annealed sample without SHI irradiation. In addition, the third layer with dark contrast appears in TEM-image of the SHI-irradiated and annealed nitride film. It is situated under the layer with precipitates and characterized with the thickness of ~100 nm. We can suggest that SHI irradiation induces an additional phase separation in the nitride layer with relatively low Si excess. It can be expected that additional SHI irradiation before annealing can result in the formation of Si phase in nitride matrix with less Si excess in comparison with the ordinary thermal annealing.

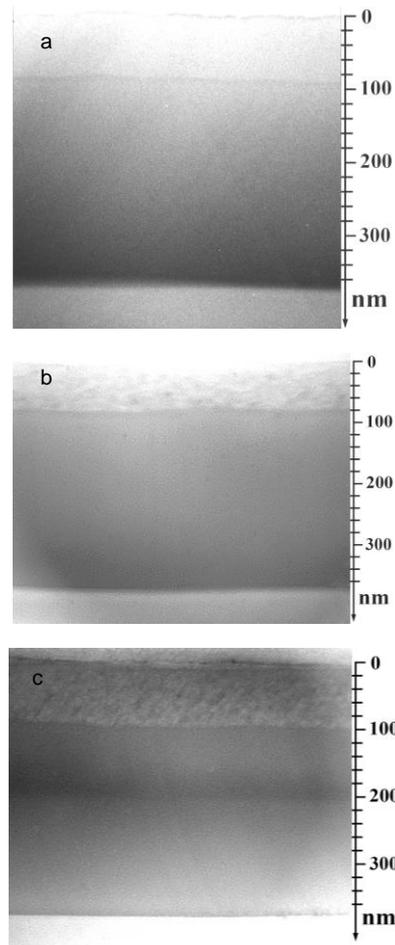


Fig. 2. XTEM images of as-deposited nitride film (a), nitride film after annealing at 1100°C, 60 min (b) and after irradiation with Xe<sup>+</sup> ions (200 keV, 1·10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>) followed by annealing (c)

Figure 3 shows RS spectra of as-deposited nitride sample and the samples after the irradiation with a number of swift Xe<sup>+</sup> ions fluencies.

One can see in the RS spectrum of the as-deposited nitride film a broad band with maximum at 480 cm<sup>-1</sup>. It is a signature of Si amorphous phase. SHI irradiation with the fluencies of 10<sup>9</sup> and 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> results in the decrease of the band intensity. The fluence increasing to 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> leads to the whole disappearance of the band from Si amorphous phase in RS spectrum. A possible explanation for the disappearance of signal from amorphous Si could be a formation of crystalline Si precipitates. Such phase

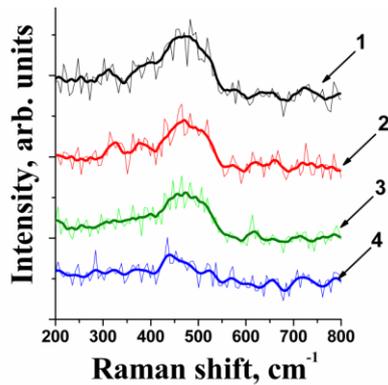


Fig. 3. RS spectra ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm) of the as-deposited sample and the samples irradiated with swift  $\text{Xe}^+$  ions: 1 – as-deposited; 2 –  $10^9$  cm $^{-2}$ ; 3 –  $10^{12}$  cm $^{-2}$ ; 4 –  $10^{14}$  cm $^{-2}$

transformation should result in an appearance of low-energy tail of the Si-band at  $520$  cm $^{-1}$  in RS spectra [13]. Though, we did not observe any Si band shape distortion in RS spectra of irradiated and annealed  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  samples (not shown). In other words, RS method did not reveal any signs of the formation of nanocrystalline Si phase in the irradiated nitride matrix. The other possible explanation is the dissolution of Si amorphous clusters in nitride matrix during SHI irradiation. More detailed investigation of structural-phase transformation in Si-rich nitride films under SHI irradiation is in progress now.

No luminescence was registered for the as-deposited nitride sample. The PL spectrum of annealed nitride film is shown in Figure 4. A broad band with complicated shape is dominated in a range of  $370 - 800$  nm. The SHI irradiation results in PL quenching at the fluencies of  $10^{12}$  cm $^{-2}$  and higher.

### Conclusion

In summary, we have studied the effects of  $200$  MeV- $\text{Xe}^+$  irradiation with fluencies ( $10^9$ - $10^{14}$ ) cm $^{-2}$  on the optical properties and structure of Si-rich  $\text{SiN}_x$  film deposited on Si substrate by low pressure chemical vapor deposition.

It has concluded that the SHI irradiation results in the dissolution of amorphous Si nanoclusters in nitride matrix. It has been shown, too, that the SHI irradiation leads to quenching a visual PL from nitride films. It can be expected that additional SHI irradiation

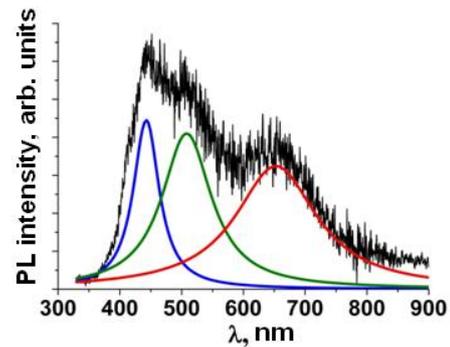


Fig. 4. PL spectrum of the sample after annealing ( $1100^\circ\text{C}$ , 60 min)

on before annealing can result in the formation of Si phase in nitride matrix with less Si excess in comparison with the ordinary thermal annealing.

### References

1. Young D.A. // Nature. 1958. V. 182. P. 375–377.
2. Dallanora A., Marcondes D.A., Bermudez T.L., et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. 024307 (8 pp).
3. Vlasukova L.A., Komarov F.F., Yuvchenko V.N., et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2012. V. 76. P. 582–587.
4. Kaniukov E.Yu., Ustaroz J., Yakimchuk D.V. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. 115305 (13pp).
5. D'Orleans C., Stoquert J.P., Estourne's C. et al // Phys. Rev B. 2003. V. 67.220101-R (4 pp).
6. Singh F., Mohapatra S., Stoquert J.P. et al. // Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 936 – 940.
7. Avasthi D.K., Mishra Y.K., Singh F. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2010. V. 268. P. 3027 – 3034.
8. Komarov F.F., Milchanin O.V., Skuratov V.A., et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2016. V. 80. P. 141–145.
9. Kachurin G.A., Cherkova S.G., Marin D.V., et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2012. V. 282. P. 68 – 72.
10. Cherkova S.G., Kachurin G.A., Volodin V.A., et al. // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2014. V. 50. P. 93 – 100.
11. Avasthi D.K., Mehta G.K. Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring. Springer Science & Business Media. 2011. 280 p.
12. Wilson P.R.J., Roschuk T., Dunn K., et al. // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 168.
13. Komarov F., Vlasukova L., Parkhomenko I., et al. // Thin Solid Films. 2015. V. 579. P. 110-115.

## SURFACE DAMAGE IN TiO<sub>2</sub> AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> INDUCED BY SWIFT HEAVY IONS

J. O'Connell<sup>1)</sup>, V.A. Skuratov<sup>2, 3)</sup>, G. Aralbayeva<sup>4)</sup>, M. Saifulin<sup>2, 3)</sup>, A. Dauletbekova<sup>4)</sup>, M. Zdorovets<sup>5, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, Port Elizabeth, South Africa,  
jacques.O'Connell@nmmu.ac.za

<sup>2)</sup>Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

<sup>3)</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia

<sup>4)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>5)</sup>Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan

<sup>6)</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this paper we summarize results of AFM and TEM studies of surface defects in titanium and aluminum oxide single crystals irradiated with high energy Xe and Bi ions. The formation of nanoscale hillocks subtended by conically shaped low density zones has been observed over a wide range of electronic stopping powers and irradiation temperatures. Analysis of experimental data obtained from targets with thickness less than the projected ion range indicated that the hillocks are produced on both the entrance and exit surface of the specimen. HRTEM/STEM examination has revealed that the hillocks are crystalline in nature. The relationship between the latent track morphology in the near surface region and hillocks is discussed.

### Introduction

Shaped as hillocks, surface nanoscale defects induced by single swift heavy ions (SHI) have been observed in a variety of alkali halide and oxide crystals using scanning microscopy techniques. In particular, atomic force microscopy (AFM) studies of some radiation resistant insulators, like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, showed that the mean hillock height on the sapphire surface depends almost linearly on the incident electronic stopping power and increases by a factor of two on average when hillocks start to overlap [1]. This phenomenon occurred at a relatively low fluence of 700 MeV bismuth ions of 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>. A subsequent increase of ion fluence to 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> results in a completely disordered surface layer with increased roughness [1]. This implies that the formation of defects such as hillocks, may significantly affect the long term radiation stability of ceramic nuclear fuel due to the large number of fission track recoils crossing the surface of fuel pellets.

Although the AFM itself provides very important information about radiation induced changes in surface relief, the most efficient way to study SHI induced surface radiation damage is to utilize this method in combination with high resolution transmission electron microscopy (TEM). First of all, it is necessary to answer questions concerning the connection of surface hillocks and latent track morphology in the sub-surface region. Another topic that should be investigated is the comparison of surface defects on the entrance and exit surface of SHI irradiated ceramic specimens. This is of considerable practical value for simulation of fission fragment impacts since the typical accelerator-based experiments involve irradiation of an entrance surface, while fission fragments escape from fuel leading to exit hillocks on the surface. Currently, very limited information is available in the literature concerning TEM studies of surface hillocks [2, 3].

The majority of experimental data on surface damage as well as latent tracks in radiation resistant insulators have been acquired from room temperature irradiation studies. This is in stark contrast to actual reactor temperature ranges.

Therefore, data from specimens irradiated over a wide temperature range is of interest for both practical applications and the development of realistic physical models of the mechanisms responsible for the creation of hillocks and latent track formation.

### Experimental

Sapphire and rutile single crystals purchased from MTI Corporation were used as target materials. The samples were irradiated at the IC-100 and MC400 cyclotrons at the FLNR JINR, in Dubna and the DC-60 cyclotron in Astana at energies ranging from 1.2 to 11 MeV/nucleon. Irradiation temperatures included room temperature, 300°C, 500°C and 700°C. TEM/STEM analysis was performed using a double Cs corrected JEOL ARM 200F operating at 200 kV. TEM specimen preparation was done using an FEI Helios Nanolab 650 with final polishing performed at 1 keV Ga energy. Crystal surfaces were imaged using a SmartSPM 1000 scanning probe microscope.

### Results and Discussion

Figure 1 shows a typical AFM micrograph of surface hillocks on a TiO<sub>2</sub> crystal after irradiation with 220 MeV Xe ions at a temperature of 300°C. Although the individual hillocks are clearly visible, their shapes are distorted due to the physical size of the scanning tip. Information regarding the crystallinity of the hillocks is also not available.

Figure 2 shows an HRTEM micrograph of two closely spaced hillocks on the surface of a TiO<sub>2</sub> crystal after irradiation with 220 MeV Xe at 700°C. In this case the crystal structure of the hillocks is clearly visible although the bulk crystal exhibits a different contrast due to the relative height and thickness differences between the bulk and hillock.

Figure 3 shows an HAADF and ABF STEM micrograph pair of the same hillock structures as in figure 2. In both cases the atomic columns are clearly visible in both the bulk crystal and the hillocks. Some defects can be seen running through the hillocks and into the bulk crystal.

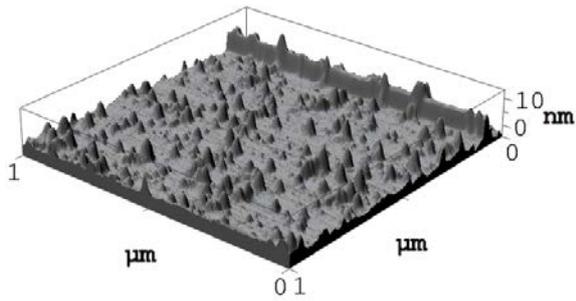


Fig. 1. AFM micrograph of the surface of a  $\text{TiO}_2$  crystal irradiated with 220 MeV Xe at a temperature of 300°C

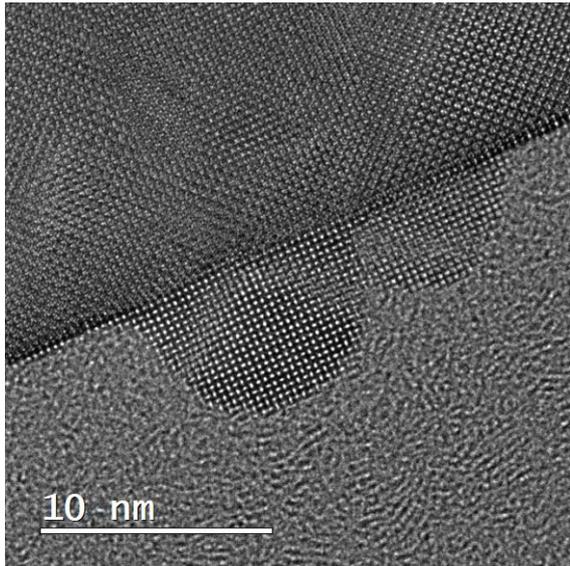


Fig. 2. HRTEM micrograph of the surface of a  $\text{TiO}_2$  crystal irradiated with 220 MeV Xe at a temperature of 700°C. The crystallinity of the hillocks is clearly evident

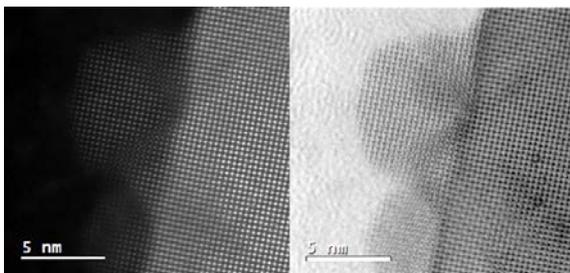


Fig. 3. HAADF (left) and ABF (right) micrographs of the same hillocks shown in figure 2

Figure 4 shows a BF TEM micrograph of the surface of a 1 GeV Bi irradiated  $\text{TiO}_2$  crystal. Below each hillock is a conical zone with a relatively low density with respect to that of the surrounding

crystal. Beyond this zone the latent tracks appear as discontinuous lines of defects in the crystal.

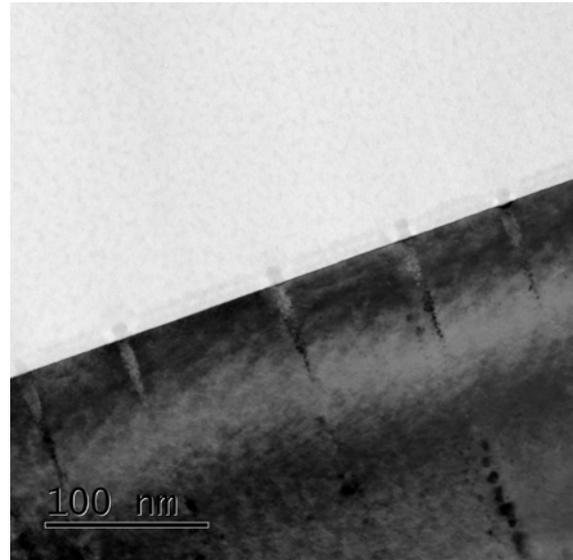


Fig. 4. BF TEM micrograph of surface hillocks on  $\text{TiO}_2$  irradiated with 1 GeV Bi ions at room temperature. Conically shaped low density zones can be observed below each hillock

### Conclusion

HRTEM/STEM is a valuable tool for investigation of the morphology of SHI induced latent tracks and surface hillocks. It was found that surface hillocks on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are crystalline and epitaxial to the bulk crystal. Below each hillock is a conically shaped zone of lower density than the surrounding bulk crystal. It is assumed that the lost material in these zones form the surface hillock upon expulsion from the bulk. Beyond the conical zone the latent tracks appear as discontinuous lines of defected crystal. There appears to be no difference in morphology between hillock on the entrance and exit surface of a crystal. Irradiation at elevated temperatures produces larger hillocks which is consistent with the prediction of the thermal spike model.

### References

1. Skuratov V.A., et al. // Surface and Coating Technology. 2006. V. 196. № 1-3. P. 56.
2. Ishikawa N., Okubu N., and Taguchi T. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 35701.
3. Jacques O'Connell, et al. // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. № 11. P. 2144.

## NUMERICAL ESTIMATION OF FISSION FRAGMENTS FLUX ON SURFACE OF FUEL CLADDING

R.A. Rymzhanov<sup>1)</sup>, M.M. Saifulin<sup>1, 2)</sup>, A. Akilbekov<sup>3)</sup>, G. Aralbaeva<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Joint Institute for Nuclear Research,

6 Joliot-Curie str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia, rymzhanov@jinr.ru

<sup>2)</sup>National Nuclear Research University MEPhI,

31 Kashirskoe shosse, 115409 Moscow, Russia, saifulin@jinr.ru

<sup>3)</sup>Gumilev Eurasian National University, 2 Satpayev str., 010008 Astana, Kazakhstan,

akilbekov\_at@enu.kz, agm\_555@mail.ru

Swift heavy ion beams become an integral part of R&D work related to radiation material science in plutonium and other minor actinides transmutation or radiation tests of candidate materials for future generations of nuclear reactors. In particular, heavy ions accelerated to energies about 1 MeV/u can be successfully used to simulate a damage induced by fission fragments in nuclear materials, which requires knowledge of the flux and mass, energy and angle distributions of fission fragments crossing the border of the fuel pellets. This work presents a numerical estimation of mass-energy-angle dependent yield of fission fragments on a fuel-cladding interface, as well as their ranges and flux through the fuel-cladding border.

### Introduction

The question of plutonium and other minor actinides (like Np, Am, Cm) treatment represents very actual problem in the field of nuclear power engineering. These transuranium isotopes are continuously accumulated inside the nuclear fuel due to the successive chains of neutron capture reactions and beta decays during operation of nuclear power plants. One of the most prospective methods is the incineration of plutonium and minor actinides inside nuclear reactors. A special attention is paid to new types of nuclear fuel, where plutonium and/or minor actinides are placed inside the so called inert matrix (the concept of inert matrix fuel, IMF) which is transparent for a neutron flux. The advantage of IMF compared to mixed oxide (MOX) or conventional uranium oxide fuel is in the absence of uranium isotopes that significantly reduces the probability of generation of new plutonium due to the neutron capture and beta decay nuclear reactions and makes this type of nuclear fuel more favorable (see for example [1–3]).

The safe and efficient incineration of plutonium and other minor actinides inside the IMF requires very careful choice of the materials for the inert matrix and fuel cladding material (FCM), since they are in direct contact with fissile substances. Special attention is paid to radiation resistance because construction materials in a nuclear power plant including IMF and FCM are exposed to high radiation doses due to the fluxes of neutron, alpha, beta, gamma rays and fission fragments (FF).

There are some candidate materials for IMF that have been selected earlier [2, 3] among which MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Y,Zr)O<sub>2-x</sub>, ZrN, SiC etc. As for FCM candidates Zr alloys, ferritic–martensitic stainless steels, ODS steels and ceramics (SiC, ZrC) are considered as the most promising materials for Generation IV reactors [4]. The radiation damage for these materials due to the interaction with neutrons has been studied in details; however the influence of fission fragments on these materials is not considered thoroughly in a literature. This brings to the front of the interest the study of high-level electronic excitation effects caused by fission fragments in nuclear reactor construction materials.

Additionally, there is no enough information about fission fragments effects in the interface region between nuclear fuel and cladding material.

The irradiation of candidate materials for future generation nuclear power plants using swift heavy ion beams at accelerator facilities represents the unique faster and more economic method for simulation of radiation damage by FF impact. The correct simulation of the fission fragment influence on properties of fuel-cladding interface by means of accelerated heavy ions requires knowledge of the flux and mass-energy distribution of fission fragments on the surface of FCM.

In the present work we use experimental spectra of fission fragments from reference [5] to calculate mass-energy distribution of products of <sup>235</sup>U and <sup>239</sup>Pu nuclei fission on the surface of in fuel cladding material, to estimate their average ranges and find the flux and fluence of fission fragments at the fuel-cladding border.

### Mass-energy distribution of FF

The experimental yield of fission fragments over mass and energy of main fissioning components of nuclear fuel is thoroughly measured by several groups and can be found in the literature (the compilation of this data can be found, for example, in the book [5]). The common quantities determined experimentally are usually the mass yield  $Y(M)$ , average kinetic energy  $\bar{E}(M)$  and rms width of kinetic energy Gaussian distribution  $\sigma(M)$ . Taking this into account one can construct the mass-energy yield  $Y(M,E)$  of fission fragments. It should be noted, that here we consider <sup>235</sup>U and <sup>239</sup>Pu as the main source of fission products and make estimations only for this two kinds of nuclei neglecting all variety of possible nuclear reactions within reactor core.

Fig. 1a, b presents the  $Y(M,E)$  for <sup>235</sup>U and <sup>239</sup>Pu. The mass yield, average energy and rms width was taken from [5]. The integral values of the distributions are normalized to the unity.

### Stopping of FF within nuclear fuel

The experimental values presented in previous section was used as initial data for further

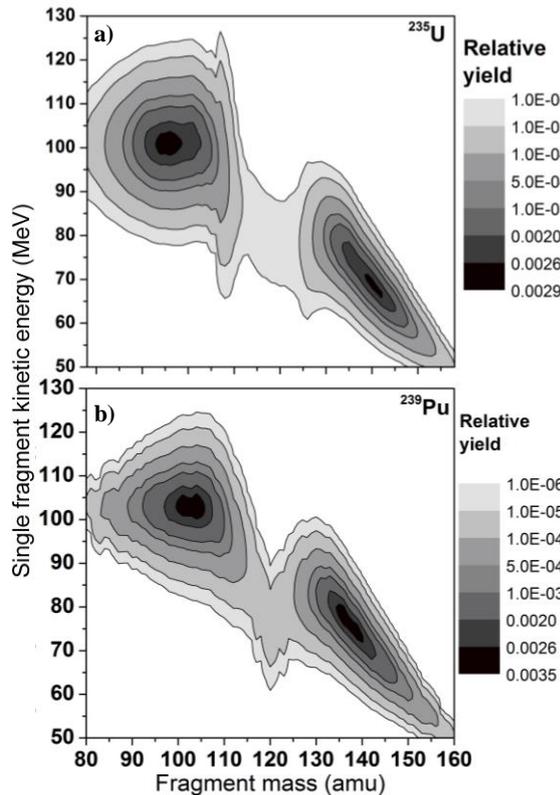


Fig. 1. Mass-energy yield of fission fragments for thermal neutron fission of a)  $^{235}\text{U}$  and b)  $^{239}\text{U}$  calculated from the experimental data [5]

calculations of stopping and projected ranges of fission fragments in fuel. Fig. 1 present the origin spectra of FF, which overcomes a layer of nuclear fuel ( $\text{UO}_2$ ) before reaching the surface of cladding material and change its energy. In order to calculate the mass-energy distribution of the fission fragments on the surface of the fuel cladding material one needs to determine the linear energy transfer and stopping ranges of FF. In this work we used SRIM stopping range tables [7,8].

The calculation of the stopping ranges of the penetrating ions requires the data on nuclear charges  $Z$  of fission fragments. The compilation of the experimental and theoretical data on mean nuclear charge dependence on the fragment mass for  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$  can be found in [9]. The dispersion of the nuclear charge of FF is usually small ( $\sim 0.5e$ ) [9], so we neglected charge variation for given mass and used only mean values  $Z(M)$ .

Next we calculated the mass-energy spectrum of fission fragments on the surface of fuel cladding. The fuel-cladding border can be crossed only by FF which are produced at depth  $x$  and have the stopping range  $R$  larger than this depth. Considering formation of the fission products at all depth up to maximal projected range  $x_{\text{max}}$  one can describe the stopping of all sets of fragments escaping the fuel and as the result obtain the distribution of FF at the surface of the cladding.

One should take into account the fact, that the propagation direction of the fission products is uniform. Some of them move at certain angle to the surface normal which increases the path of the FF

inside fuel and restricts the escape of them changing the final spectra. Such geometry gives the information about distribution of FF over angle  $\alpha$  between the movement direction of the fission product and the normal to the surface, which allows to calculate the FF yield dependence on mass, energy and angle  $Y(M, E, \alpha)$ .

Taking such geometry into consideration and integrating spectrum over all depth and all angles we calculated the mass-energy distribution of fission fragments crossing the border between the fuel and cladding material. Such relative yield dependence of fission fragments of  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$  on mass and kinetic energy is given in Fig. 2. Averaging this data over mass and energy one can conclude that the fraction of all fission fragments produced within layer of  $x_{\text{max}} \approx 9.5 \mu\text{m}$  in thickness and leaved the fuel is  $\sim 16.54\%$  for  $^{235}\text{U}$  and  $\sim 17.55\%$  for  $^{239}\text{Pu}$ .

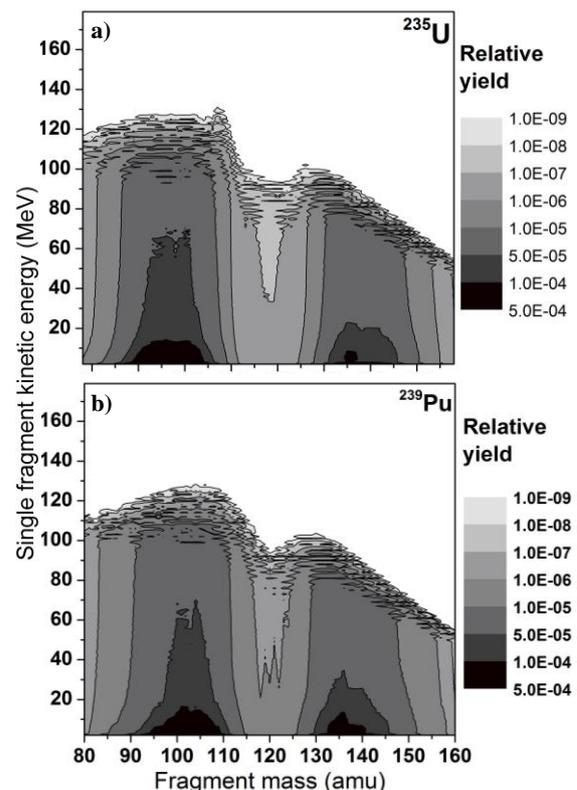


Fig. 2. The relative yield of fission products vs. fragment mass and energy on the surface of cladding material calculated for a)  $^{235}\text{U}$  and b)  $^{239}\text{Pu}$

Integrating the  $Y(M, E, \alpha)$  over masses one can obtain the energy-angle spectra of fission products. The example of such distribution for  $^{235}\text{U}$  is presented in Figure 3. It can be clearly seen that the ions with higher energies dominates at small angles.

### Flux of fission fragments

The thermal power  $P_{\text{therm}}$  of the nuclear reactor is almost constant during operation. Assuming that the energy release within core of the reactor is homogenous one can estimate the number of fission fragments produced per volume unit and per time  $N_{\text{fis}}$  unit by simple expression:

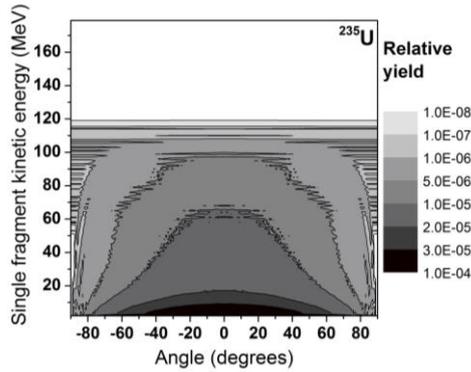


Fig. 3. The relative yield of fission products escaping the fuel vs. fragment mass and angle to the surface normal calculated for  $^{235}\text{U}$

$$N_{FF} = 2 \frac{P_{therm} \cdot \rho_{\text{UO}_2}}{E_{fis} \cdot M_{\text{UO}_2}} \quad (1)$$

where  $\rho_{\text{UO}_2} = 10.79 \text{ g/cm}^3$  is the density of the nuclear fuel,  $E_{fis} \approx 190 \text{ MeV/fis}$  is the energy released in one fission act,  $M_{\text{UO}_2}$  is the total mass of the nuclear fuel loaded into reactor and factor 2 means that in one fission act two fission fragments are generated. Table 1 contains the characteristics of common nuclear reactors [10, 11] and corresponding fission product generation rates. For reactors PWR, BWR and LMFBR the data on mean thermal power per volume unit  $P_{th.vol.}$  are given in paper [12]. In this case expression (1) can be reduced to

$$N_{FF} = 2 \frac{P_{th.vol.}}{E_{fis}}$$

Table 1. The parameters of nuclear reactors

Reactor, ref.	$P_{therm}$ , MW	$M_{\text{UO}_2}$ , tons	$N_{FF}$ , $\text{FF} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
WWER-440 <sup>[10]</sup>	1375	47.65	$2.05 \cdot 10^{13}$
WWER-1000 <sup>[10]</sup>	3000	74.87	$2.84 \cdot 10^{13}$
RBMK-1000 <sup>[11]</sup>	3200	217.82	$1.04 \cdot 10^{13}$
Reactor, ref.	$P_{th.vol.}$ , $\text{MW/m}^3$		$N_{FF}$ , $\text{FF} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
PWR <sup>[12]</sup>	96		$6.32 \cdot 10^{12}$
BWR <sup>[12]</sup>	56		$3.68 \cdot 10^{12}$
LMFBR <sup>[12]</sup>	240		$1.5 \cdot 10^{13}$

It is assumed that the main fraction of fission fragments is produced by fissions of  $^{235}\text{U}$  nuclei and by  $^{239}\text{Pu}$  generated during operation. We also suppose that the contributions of these two kinds of nuclei are equal. Averaging the distributions shown in Fig. 4 over two kinds of fissioning nuclei and taking into account the amount of produced fission fragments (Table 1) one can obtain final distribution of fission products crossing the border between fuel and cladding. The example for WWER-1000 reactor is shown in Fig. 4.

Considering only swift fraction of FF with energies higher than 0.5 MeV/nucleon one can find that the integral flux value for them is about  $1.87 \cdot 10^9 \text{ FF} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . As a result for one year of operation this must lead to irradiation of nuclear fuel cladding material with fission fragments up to doses around  $10^{16} \cdot 10^{17} \text{ FF} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

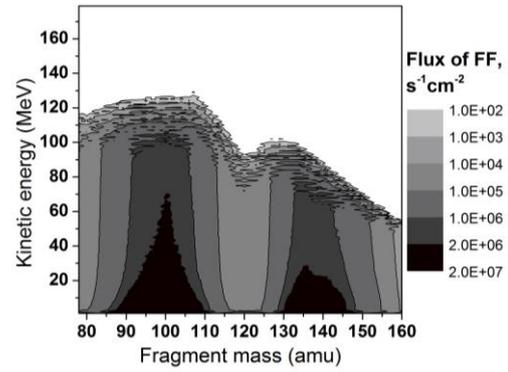


Fig. 4. Fission products flux dependence on fragment mass and energy. The distribution is the average of mass-energy spectra for  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$

## Conclusion

In this work a numerical estimation of mass-energy distribution and flux of fission fragments through nuclear fuel-cladding material interface has been carried out. According to results of this estimation, a near surface region of cladding material is subjected to high doses of swift fission fragments  $F \approx 10^{16} \cdot 10^{17} \text{ FF} \cdot \text{cm}^{-2}$  during only one year of reactor operation. Such a huge radiation doses must lead to structural transformations and cause significant changes of IMF and FCM properties. The results of estimation made in this work emphasize the importance of investigations concerned with new reactor materials resistance to irradiation with high energy ions which decelerates in the electronic energy loss regime.

## Acknowledgements

Authors acknowledge Dr. A.V. Karpov and Dr. V.A. Skuratov (FLNR, JINR) for helpful discussions.

## References

- Schram R.P.C., Klaassen F.C. // Prog. Nucl. Energy. 2007. V. 49. P. 617–622.
- Ledergerber G., Degueldre C., Heimgartner P., et al. // Prog. Nucl. Energy. 2001. V. 38. P. 301–308.
- Degueldre C., Yamashita T. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 1–5.
- Azevedo C.R.F. // Eng. Fail. Anal. 2011. V. 18. P. 1943–1962.
- Wagemans C. The Nuclear Fission Process. CRC Press. Boca Raton, 1991.
- Nishio K., Nakagome Y., Kanno I., Kimura I. // J. Nucl. Sci. Technol. 1995. V. 32. P. 404–414.
- Ziegler J.P., Biersack U., Littmark J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.
- Ziegler J.F. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 1249.
- Wahl A.C. // At. Data Nucl. Data Tables. 1988. V. 39. P. 1–156.
- Petrosyants A.M. // Proc. an Int. Conf. Nucl. Power Its Fuel Cycle. 1997. V. 1 P. 127–141 (in russian).
- Alexandrov A.P., Dollezhal H.A. // Proc. an Int. Conf. Nucl. Power Its Fuel Cycle. 1977. V. 1. P. 335–347 (in russian).
- Abdou M.A. // Fusion Eng. Des. 1999. V. 45. P. 145–167.

## COMPARISON OF BENTONITE AND Sn DOPED BENTONITE SAMPLES UNDER THE EFFECTS OF PROTON AND ELECTRON IRRADIATION

Tahir Tilki<sup>1)</sup>, Mert Şekerci<sup>2)</sup>, Veli Çapalı<sup>2)</sup>, Abdullah Kaplan<sup>2)</sup>, Mustafa Yavuz<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Isparta, Turkey, tahirtilki@sdu.edu.tr, yavuzmustafa@sdu.edu.tr*

<sup>2)</sup>*Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Isparta, Turkey, mertsekerci@sdu.edu.tr, velicapali@sdu.edu.tr, abduhahkaplan@sdu.edu.tr*

In this study, the effects of proton and electron radiations have been investigated for bentonite which has a potential usage for radiation shielding for mentioned radiation types. Clay doped variations and bentonite itself have been investigated by using GEANT4 simulation program in the energy range from 1 MeV to 100 MeV incoming particle energies. Obtained results for stopping power and penetrating distance values have been compared for each sample. Also, numerical results for each simulation considering both particle induce situations have been given.

### Introduction

Bentonite is an industrial raw material containing smectite-group clay minerals; montmorillonite in general is the main component and associated with other clay minerals such as kaolinite, bentonite and some non-clay minerals such as quartz, feldspar, mica, cristobalite etc. [1]. A particular physical and chemical character imparts bentonite high specific area and adsorption [1-4]. Bentonite is a naturally occurring mixed mineral soil that is composed primarily of montmorillonite, a commonly occurring aluminosilicate clay mineral. Because of isomorphous substitution, montmorillonite exhibits a permanent structural surface charge which attracts weakly bonded interlayer cations to neutralize that charge [5]. Bentonite, a very rich clay mineral, consists of layers of two tetrahedral silica sheets sandwiching one octahedral alumina sheet. Bentonite has permanent negative charge due to the isomorphous substitution of  $Al^{3+}$  for  $Si^{4+}$  in the tetrahedral layer and  $Mg^{2+}$  for  $Al^{3+}$  in the octahedral layer. This negative charge is balanced by the presence of exchangeable cations ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) in the lattice structure, which make it perform well in sorption of basic (cationic) dyes by cationic exchange mechanism [6, 7]. Typically, interlayer cations are inorganic ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ); however, organic-clay complexes, known as organoclays, can be made by exchanging the clay's naturally occurring inorganic cations with a variety of organic cations. Bentonites are classified based on their major exchangeable cation types as Na-bentonite (Wyoming type), Ca-bentonite (fuller's earth) and Na/Ca-bentonite (mixed bentonites). Of these, Na-bentonites are well dispersed, viscous and have high swelling index and large electrical conductivity. However, Ca-bentonites are less dispersed and less viscous, and have low swelling index compared to Na-bentonite [1, 3, 8, 9].

Recently, the natural clay minerals, such as montmorillonite (MMT), kaolinite and pumice, are used in catalysis; as adsorbents, in nanocomposites, in sensors, electrode, as antibacterial materials, nuclear waste storage and pesticide carriers and so on. Bentonite is the commercial designation of a natural clay mineral, the main component of which is montmorillonite. Bentonite is widely used as adsorbent due to its high

specific surface area.  $Na^+$ -bentonite carries a permanent negative charge in its structural framework and has little affinity for the anionic dyes. Bentonite is the clay rocks shifted from glassy igneous material such as volcanic ash or tuff [10-12].

Bentonites were used in numerous applications such as palletizing iron ores, foundry bond clay, ceramic, drilling mud, sealant, animal feed bond, bleaching clay, agricultural carrier, adhesive, catalyst, desiccant, emulsion stabilizer, cosmetic, paint, pharmaceutical, civil engineering, pillared organoclay and polymer-clay nanocomposites [12-14].

Clay is basically inert super charged minerals, and it gets its negative electromagnetic energy charge from the thermo dynamic heat and volcanic action that created it. When activated by water the clay awakens with a strength that radiates throughout the body, stimulating energy for the rebuilding and revitalization of latent cells, and starts a healing process. The body needs this energy to restore harmonic balance essential to healthy maintenance. In addition, this super power has the ability to absorb harmful, toxic substances from within the body, tightly bind them within the molecule, and carry them out of the body. Bentonite, an edible, mineral-rich clay, has been used for centuries to draw toxins away from intestinal walls while cleansing the colon. Another use for bentonite clay, which is very timely considering the recent natural and the Fukushima nuclear disaster in Japan, is adsorption of radiation. Not only does bentonite clay adsorb radiation from nuclear fallout, it also adsorbs any kind of radiation. According to a 2006 study published in Radiation Protection Dosimetry, which was performed by a team of scientists led by V. Correcher and entitled "Thermal Stability of the Thermoluminescence Trap Structure of Bentonite," bentonite clay was studied because of its known capabilities to break bond links, form hydrolyzed ions, and redox reactions. The study documented the "exponential distribution of trapped electrons." In another scientific study, bentonite clay was tested to determine its efficacy in reducing high-energy gamma irradiation of adenine [15].

Bentonite clay is made up of flat rectangular particles, which, when hydrated, have a powerful negative charge, giving them an amazing ability to

pull to their surface, and hold on to, positively charged ions, similar to the way a magnet will pull and hold on to iron filings. This makes bentonite clay a powerful therapy that can be used to not only remove radiation from the body but also heavy metals, pollutants, bacteria, fungus, viruses and even parasites. Bentonite clay can be used internally, mixed with water, or externally in baths as well as in poultices and compresses [16].

## Experimental

Chemical composition and some physical properties of bentonite have been given in the Table 1 and Table 2, respectively.

Table 1. Chemical composition of bentonite

Constituent	Percentage present
SiO <sub>2</sub>	58 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19 %
MgO	1 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %
CaO	2 %
Sodium, as Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 %
Loss on ignition	13 %

Table 2. Some physical properties of bentonite

Parameter	Data
Color	Gray, green
Specific gravity	2.6
Liquid limit	187 %
Plastic limit	47 %
Plasticity index	140 %
Optimum moisture content	25 %
Maximum dry unit weight	1.6 kN/m <sup>3</sup>

With the help of other science branches like engineering, computational sciences and chemistry, we now able to produce more effective materials for both running these power plants more efficiently and protecting our environment more safe. For such cases when testing a situation was not able to perform due to economical limitations, time saving or experimental difficulties, computer based simulation techniques help us to understand the mechanisms and possible outcomes of the investigated situation with a realistic outcome. One of the most used and preferred simulation technique which is Monte Carlo method employed by a well-known and wide range of use program called GEANT4 [17]. GEANT4 has been developed and keeping its development process with the contributions of many scientists, engineers and researchers from a wide range researchers. The popularity of the program depends to its capabilities and so much realistic results. With the help of GEANT4 code, in this study we aimed to investigate bentonite material and clay doped variations of bentonite which have a potential usage for shielding at the nuclear power plants.

## Results and Discussion

Bentonite itself also 5 %, 10 % and 15 % clay doped variations have been investigated in this

study. Completed simulation study results for bentonite and its clay doped different variations have been given in this section. For each material sample, stopping power and penetrating distance results for proton and electron induced situations within the 1-100 MeV energy region have been studied and results related with proton induced situation have been given in Fig. 1 while electron induced situation results have been represented in Fig. 2. In addition to the plotted graphs, obtained outcomes numeric results have been given in Table 3 for proton induced and in Table 4 for electron induced situations at the end of text.

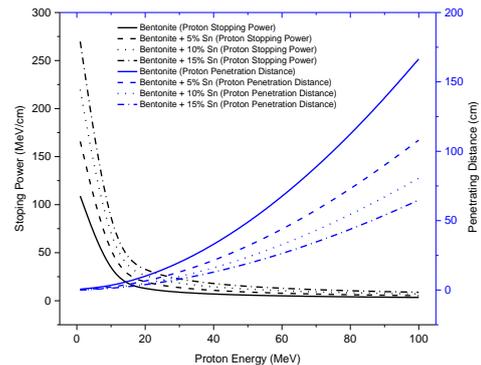


Fig. 1. Stopping power and penetrating distance results on bentonite and its clay doped variations for proton induced situation

As seen from Fig. 1, with the increasing of incident particle energy, penetrating distance of the particle increases too yet the most acceptable values have been obtained with the 15 % clay doped variation of bentonite. At the maximum energy of incoming particles which is 100 MeV, the penetrating distance of the particles for bentonite itself has been located almost around 175 cm while the values for 15 % clay doped bentonite has been obtained almost around 75 cm. On the other hand, the stopping power values have shown a declining decrease with the increase of incoming particle energy and the most acceptable results have been obtained for 15 % clay doped variation of bentonite.

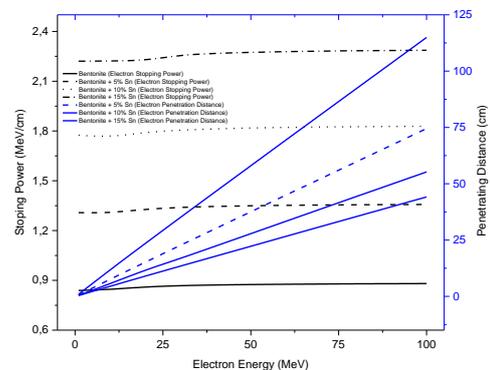


Fig. 2. Stopping power and penetrating distance results on bentonite and its clay doped variations for electron induced situation

Fig. 2, represents the results for electron induced situation for each studied material as stopping power

Table 3. Stopping power and penetrating distance results on bentonite and its clay doped variations for proton induced situation

Proton (MeV)	Bentonite		Bentonite + 5% Sn		Bentonite + 10% Sn		Bentonite + 15% Sn	
	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)						
1	108.903	0.611227	165.745	0.0402262	219.659	0.0304051	269.783	0.0248011
10	20.6163	2.7718	31.6395	1.80951	42.2976	1.3561	52.4224	1.0964
20	11.9021	9.4424	18.293	6.15293	24.4923	4.6013	30.403	3.7122
30	8.63546	19.4553	13.2828	12.6639	17.7989	9.4628	22.1132	7.62676
40	6.878	32.5338	10.5846	21.1642	14.19	15.8047	17.6383	12.7299
50	5.7721	48.4812	8.8855	31.5252	11.9164	23.5319	14.8175	18.9452
60	5.00975	67.1384	7.7138	43.6441	10.3477	32.5659	12.8702	26.2098
70	4.4499	88.3686	6.8532	57.4318	9.1949	42.8432	11.4388	34.4471
80	4.0209	112.05	6.19335	72.8063	8.3108	54.306	10.3405	43.6839
90	3.68114	138.106	5.6707	89.7014	7.6105	66.9	9.4704	53.8047
100	3.40517	166.483	5.2461	108.058	7.0415	8.0575	8.7633	64.7947

Table 4. Stopping power and penetrating distance results on bentonite and its clay doped variations for electron induced situation

Electron (MeV)	Bentonite		Bentonite + 5% Sn		Bentonite + 10% Sn		Bentonite + 15% Sn	
	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)						
1	0.83886	0.948723	1.30823	0.610104	1.7743	0.4516	2.2208	0.36163
10	0.844811	11.8138	1.306212	7.62019	1.76248	5.6397	2.22159	4.50309
20	0.86095	23.5203	1.32929	15.1974	1.7922	11.7525	2.2242	8.99225
30	0.868204	35.0807	1.33969	22.6869	1.8056	16.8132	2.2585	13.433
40	0.87233	46.5684	1.34562	30.1327	1.8132	22.3378	2.2679	17.8497
50	0.874987	58.0127	1.34943	37.5523	1.81821	27.8439	2.27391	22.2518
60	0.876821	69.4283	1.35207	44.9546	1.82162	33.3376	2.27806	26.6444
70	0.878153	80.8235	1.53399	52.3445	1.82409	38.8227	2.28108	31.0302
80	0.879155	92.2039	1.35543	59.7256	1.82597	44.3014	2.28336	35.4111
90	0.879929	103.573	1.35654	67.0998	1.82739	49.7752	2.28511	39.7882
100	0.880539	114.933	1.35742	74.4686	1.82852	55.245	2.28649	44.1624

axis located on the left side while penetrating distance values located on the right. For electron induced situation, similar to proton induced one, the 15 % clay doped bentonite has the lowest penetrating distance value which also increases with the increase of incoming particle energy but ends at an acceptable level. Unlike represented in Fig. 1, the stopping power values stay almost constant for each clay doped variations of bentonite at different levels. The highest stopping power rate as MeV per cm has been obtained for 15 % clay doped bentonite material as given in Fig. 2.

## Conclusion

In this study, our aim was to investigate the effects of proton and electron induced situations on bentonite itself and different rate clay doped bentonite materials. To simulate the effects of mentioned particles on studied materials bentonite, 5, 10 and 15 % clay doped variations of bentonite, GEANT4 simulation program has been used. With the comparisons for each investigated material in the manners of penetrating distance and stopping power values, it has been obtained that the 15 % clay doped bentonite variation has the most acceptable and reasonable results to serve the use of shielding material.

## References

1. Grim R.E., Güven N. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Amsterdam: Elsevier, 1978.

2. Applied Clay Mineralogy / Grim R. E. Mc Graw-Hill. New York. 1962.
3. Barrer R.M., Tinker P.B. Clay Minerals; their Structure, Behavior and Use. Royal Society of G.B. London, 1984.
4. Murray H.H. Applied Clay Mineralogy, V. 2: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Elsevier, 2006.
5. Olphen H. Van. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley & Sons, 1977.
6. Hu Q. H., Qiao, S. Z., Haghseresht, F. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. V. 45. 2006. 733–738.
7. Tahir S.S., Rauf N. // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1842–1848.
8. Güngör, N. The Determination of the Influence of Exchangeable Cations on the Structure and Properties of Bentonite Clay Minerals by Physical Methods / İstanbul Technical University, 1981.
9. Çinku K. Investigation of Water Based Rheological Agent Production from Bentonites by Use of Activation Methods. İstanbul University. 2006.
10. Knight W.C. // Eng. Min. J. 1898. V. 66. P. 1-491.
11. Ross C.S., Shannon E.V. // J. Am. Ceram. Soc. 1926. V. 9. P. 77-96.
12. Pinnavaia T.J. // Science. 1983. V. 220. P. 365-371.
13. Srasra E., Bergaya F., Van Damme H. et al. // Appl. Clay Sci. 1898. № 4. P. 411-421.
14. Varma R.S. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 1235-1255.
15. www.naturalnews.com\_Fukushima\_radiation\_leak\_bentonite\_clay.html
16. www.naturalnews.com\_bentonite\_clay\_radiation.html
17. Agostinelli S., et al // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2003. V. 506. P. 250-303.

## THE EFFECT OF SWIFT HEAVY ION IRRADIATION ON THE MICROSTRUCTURES OF $\text{Si}_3\text{N}_4$ AND $\text{AlN}$

Arno Janse van Vuuren<sup>1)</sup>, Vladimir Skuratov<sup>2)</sup>, Anel Ibraeva<sup>3)</sup>, Maxim Zdorovets<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South Africa, arnojv@gmail.com

<sup>2)</sup>Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru

<sup>3)</sup>Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan

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. The focus of this investigation is on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$  which are under consideration as candidate materials for inert matrix fuel hosts. These materials will experience high levels of different types of radiation in the reactor core such as fission fragments and  $\alpha$ -radiation. Due to the convenient similarities in mass and energy the effects of fission fragments are simulated by means of swift heavy ion implantation and  $\alpha$ -radiation by He implantation. The combined effects of SHIs and He on these materials is also studied, since there is some indication from literature that SHI irradiation may significantly modulate the behaviour of gaseous species in some materials. To simulate the effects of SHIs;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$  samples were irradiated with Xe and Bi ions, with energies ranging from 167 MeV to 2.6 GeV and temperatures ranging from LNT to 700 °C. The effects of  $\alpha$ -particles were simulated with 20 keV He. The He irradiated samples were also subsequently annealed at 600 °C for 20 minutes to facilitate diffusion and agglomeration. The microstructure of the annealed samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) before and after SHI implantation. In general, the results showed that latent ion tracks are formed in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , but not in  $\text{AlN}$ .

### 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 (IM) fuel hosts have been suggested as a means of processing transuranic waste products resulting from the nuclear fuel cycle [3].

These materials accumulate helium via (n,  $\alpha$ ) reactions and will also be subjected to irradiation by high energy fission fragments in the nuclear reactor environment [3].

Two materials which are part of a larger group of nitride ceramics which are currently considered as candidate materials for IMs are  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$ . [4, 5]. The physical properties of these materials make them well suited to reactor conditions [4, 6]. However, to prove the viability of these materials for nuclear applications their radiation stability must be tested. In this investigation, swift heavy ions (SHIs) are therefore used to simulate the effects of fission fragments (FFs) on the microstructure of these ceramics. The effects of  $\alpha$ -particles irradiation is simulated by means of He ion irradiation.

In addition to the analysis of the radiation stability of these nitride ceramics it is also advantageous to study the latent tracks, if present. The mechanisms involved in the process of latent track formation, through electronic energy deposition, in radiation resistant materials are still unconfirmed it is therefore also important, from a fundamental point of view, to obtain experimental data from a wide range of materials so that the true mechanisms involved in track formation can be determined.

### Experimental

Commercially available polycrystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$  were used as target materials in this investigation.

To simulate the effects of SHIs the samples were irradiated with Xe and Bi ions, with energies ranging from 167 MeV to 2.6 GeV and temperatures ranging from LNT to 700 °C. These irradiation parameters also allow for the determination of electronic energy deposition effects within the aforementioned materials.

To simulate the effects of  $\alpha$ -particles the samples were irradiated with 20 keV He to a maximum fluence of  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . To determine whether SHI irradiation can modulate the agglomeration of He in these ceramics the He irradiated samples were subsequently irradiated with 167 MeV Xe to varying fluences. The He and He + Xe samples were also annealed at 600 °C for 30 min under flowing argon.

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 either a JEOL 2100 LaB<sub>6</sub> or a JEOL ARM 200F TEM both operated at 200 kV.

### Results and Discussion

Latent ion tracks were not observed in any of the  $\text{AlN}$  analysed in this study. The polycrystalline  $\text{AlN}$  samples used in this study do however contain Y-Al-O based impurities, latent tracks were observed in these impurities where present. The  $\text{AlN}$  crystallites directly neighbouring these impurities are however unaffected. Latent ion tracks are observed in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  at all ion energies (i.e. at high and low levels of electronic energy transfer). The track diameters vary slightly with temperature and electronic energy loss (See Fig. 1–5).

$\text{Si}_3\text{N}_4$  has a much lower thermal conductivity compared to  $\text{AlN}$ . It is thought that thermal conductivity is one of the main parameters which determine

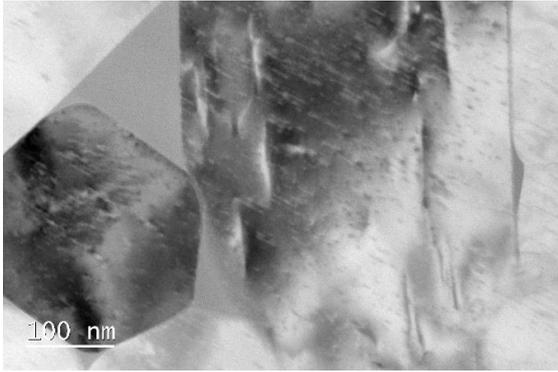


Fig. 1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated with 167 MeV Xe to a fluence of  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature

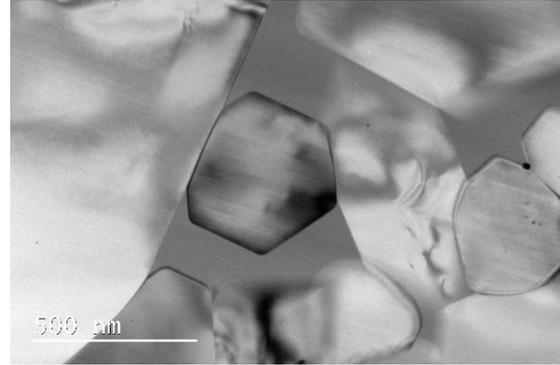


Fig. 4.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated with 500 MeV Xe to fluence of  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature

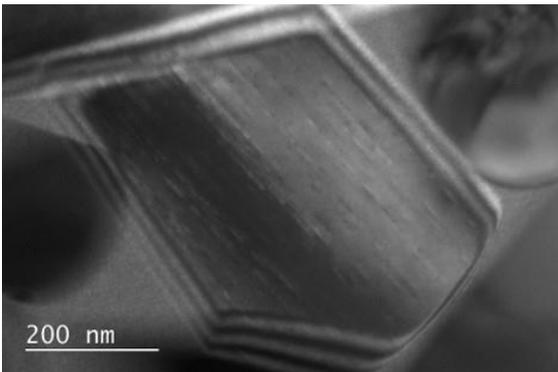


Fig. 2.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated with 220 MeV Xe to a fluence of  $1.09 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  at LN temperatures

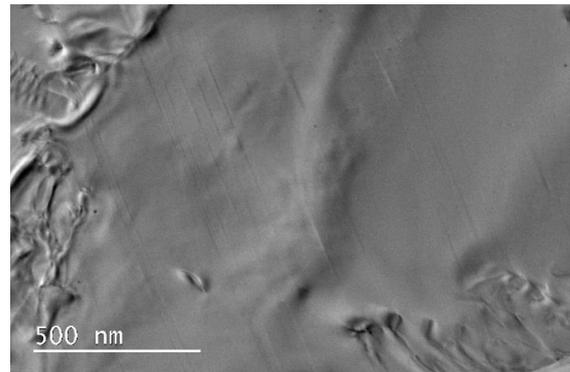


Fig. 5.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated with 700 MeV Bi to fluence of  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature

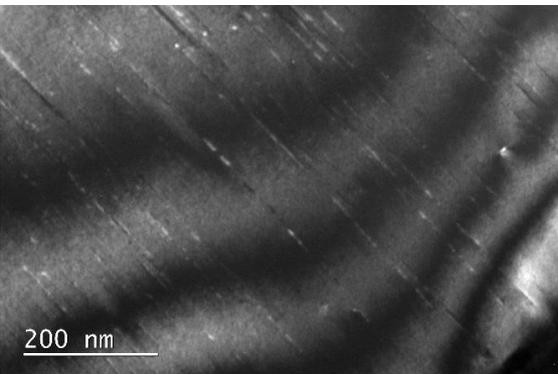


Fig. 3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated with 220 MeV Xe to a fluence of  $1.09 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  at a temperature of  $700^\circ\text{C}$

whether tracks will form in a material. The results of this study seem to support this conjecture since tracks are observed in the one nitride and not the other.

Other factors should however still be eliminated before a final conclusion can be made.

## Conclusion

Latent tracks were observed in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  for all ions and energies, opposed to this no indication of latent tracks were observed in  $\text{AlN}$ . Preliminary results obtained from the samples irradiated at varying temperatures also suggest that temperature has little to no effect on the formation of latent tracks in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$ .

The behaviour He in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$  after SHI irradiation is as of yet still undetermined.

## 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. Nappé, J.C. *et al.* // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 2011. V. 269. P. 100.
5. Yamane, J. *et al.* // *Progress in Nuclear Energy.* 2008. V. 50. P. 621.
6. Zinkle, S.J. *et al.* // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 2002. V. 191. P. 758.

## INVESTIGATION OF PROTON AND ELECTRON IRRADIATION EFFECTS ON PERLITE AND DIFFERENT RATE LEAD CONTAINING SAMPLES OF PERLITE

Mustafa Yavuz<sup>1)</sup>, Veli Çapalı<sup>2)</sup>, Mert Şekerci<sup>2)</sup>, Abdullah Kaplan<sup>2)</sup>, Tahir Tilki<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Isparta, Turkey, yavuzmustafa@sdu.edu.tr, tahirtilki@sdu.edu.tr

<sup>2)</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Isparta, Turkey, velicapali@sdu.edu.tr, mertsekerci@sdu.edu.tr, abduallahkaplan@sdu.edu.tr,

The effects of proton and electron radiations on perlite, which is a mixed oxide consisting mainly of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and forms very fine particles acceptable to be used in a wide range of area such as construction materials, agriculture, medical and chemical industry also with an increasing possibility to be used as shielding material, have been investigated to understand the effects of proton and electron irradiations. To see the behaviors of perlite itself and compare the results obtained from different percent lead doped variations of it under the proton and electron induced radiation, GEANT4 simulation software has been employed and incoming particles energies have been selected between 1 MeV and 100 MeV interval with an increment rate of 10 MeV. Obtained outcomes and numerical results have been compared for each investigated sample and graphed comparisons are given also with numerical results within the text.

### Introduction

Inorganic components, which are such as perlite, bentonite, pumice, provide a potential for high carrier mobilities, band gap tunability, a range of electric, magnetic and dielectric properties and thermal and mechanical stabilities. A major attraction of such research activities is to combine these desired advanced properties in the organic/inorganic hybrid materials, which can even be improved in comparison to the intrinsic properties of each component [1].

Perlite is a glassy volcanic rock, commonly light gray, with a rhyolitic composition and 2 to 5 % of combined water. Along the Aegean Coast, Turkey possesses about 70 % (70·10<sup>9</sup> tons) of the world's known perlite reserves [2]. Commercially, the term perlite includes any volcanic glass that will expand or "pop" when heated quickly, forming a lightweight frothy material. The temperature at which expansion takes place ranges from 1400 to 2000°F (760-1100°C); a voluminous increase of 10-20 times is common and it known as expanded perlite (EP) [3, 4]. Perlite contains structural hydroxyl groups. Due to its structural properties, chemical compositions and surface chemical properties, perlite has recently attracted much interest and has been intensively studied and widely used in many industrial products and process [5]. Perlite is chemically inert and, hence, can be used as filter aids and fillers in various processes and materials [6]. Perlite is a mixed oxide consisting mainly of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and forms very fine particles [7]. The primary use of perlite now is as an aggregate in insulation boards. Because of its low thermal conductivity, high absorption of sound, low bulk density, and fire resistance, perlite aggregate plasters hold many advantages over conventional plaste [8].

Perlite is used in various areas such as construction materials, agriculture, medical and chemical industry. Moreover, EP aggregate has been used within the constructional elements such as brick, plaster, pipe, wall and floor block. EP is a heat and sound insulator, filtration and lightweight material which ensures economic benefits in constructions [9]. Furthermore, Industrial applications for perlite are the most diverse, ranging from high performance

fillers for plastics to cement for petroleum, water and geothermal wells. In foundry applications, at molten metal temperatures the perlite granules expand and form a low density, high volume crust which mops up the slag, which can be lifted off the metal with ease leaving behind a clean surface [10].

### Experimental

In this study the perlite material has been taken as the base material and different rate clay doped variations of it have been investigated. Table 1 and Table 2 given below represent the some physical properties and chemical compositions of perlite, respectively.

Table 1. Some physical properties of perlite

Parameter	Data
Color	Gray, white
Melting point	1250-1350°C
Specific heat	0.2 kcal/kg°C
Softening point	800-1000°C
pH	6.5-8
Maximum free moisture	0.5 %
Specific Gravity	2.2-2.5
Loose Bulk Density (LBD)	30-150 kg/m <sup>3</sup>
Thermal Conductivity at 24°C	0.038-0.060 W/m.K
Solubility	- Soluble in hot concentrated alkali and HF - Moderately soluble (<10%) in 1 NaOH - Slightly soluble (<3%) in mineral acids (1N) - Very slightly soluble (<1%) in water or weak acids

Mutually with the improvement of the material development, scientific knowledge and theoretical background, computation capacities of the systems increased and those two situations trigger each other since the first interaction. Ongoing improvements shaped the scientific research and create the ability of using simulation opportunities for some unavailable or hard to build cases. The results

Table 2. Chemical composition of perlite

Constituent	Percentage present
SiO <sub>2</sub>	72.0-76.0 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0-17.0 %
K <sub>2</sub> O	4.0-5.0 %
Na <sub>2</sub> O	2.9-4.0 %
CaO	0.5-2.0 %
MgO	0.1-0.5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-1.5 %
TiO <sub>2</sub>	0.03-0.2 %
MnO <sub>2</sub>	0.03-0.1 %
SO <sub>3</sub>	0-0.2 %
H <sub>2</sub> O	2-7 %

obtained via many time tried and proved simulation software have now acceptance due to the improved estimations of the multidisciplinary developed and validated codes. GEANT4 [11] is one of that codes which is developed to investigate the effects of particles during their passage from matter. Written in C++ code, GEANT4 is developed and distributed freely worldwide and it is possible to use it in particle physics, nuclear physics, accelerator physics and accelerator design, space engineering and also for medical physics purposes. Due to the wide employment area and many possible applications which could be developed with it freely, GEANT4 is very popular and this popularity make its improvement faster. In this study, to reach our aims GEANT4 has been employed and 10.3 version with patch01 of its distributions used to simulate the effects of proton and electron irradiations.

## Results and Discussion

In this study, perlite material and its lead doped variations have been investigated. Selected lead deposition percentages have been applied as 5 %, 10 % and 15 % to perlite. Each sample have been exposed to proton and electron radiation starting from 1 MeV up to 100 MeV with an energy increment resolution of 10 MeV. For every sample and every induced radiation situation, penetrating distance and stopping power values have been calculated by using the GEANT4 simulation software. All numerical results for each energy step saved and obtained results have been given in Table 3 for proton induced situation and in Table 4 for electron induced situation. The graphical representations for each sample and induced radiation situation, following figures are given in where proton induced situation has been represented in Fig. 1 while electron induced situation has been represented in Fig. 2.

As seen from Fig. 1, with the 15 % lead doped variation of perlite the most acceptable values have been obtained even the penetrating distance increases with the increasing of incident particle energy. At 100 MeV, which is the maximum energy of incoming particles, the minimum penetrating distance of the particles has been obtained for 15 % lead doped perlite while the maximum penetrating distance of the particles has been obtained for perlite itself. Also, as seen from the graph, a declining decrease with the increase of incoming particle

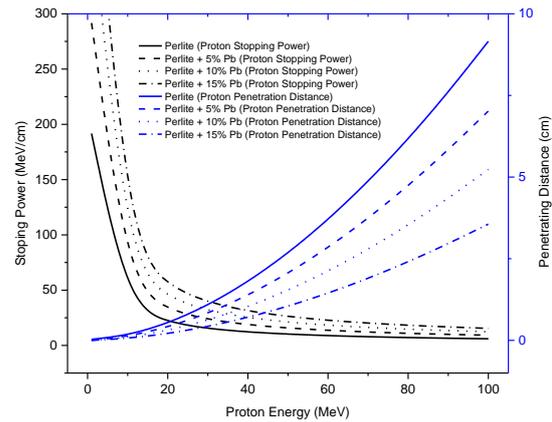


Fig. 1. Stopping power and penetrating distance results on perlite and it's lead doped variations for proton induced situation

energy has been observed for stopping power values and the most acceptable results have been obtained for 15 % lead doped variation of perlite.

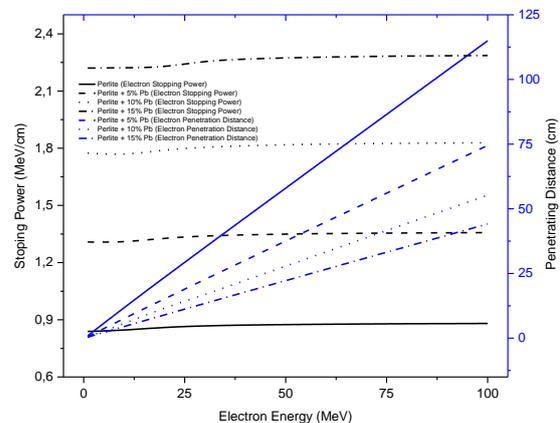


Fig. 2. Stopping power and penetrating distance results on perlite and it's lead doped variations for electron induced situation

The results for electron induced situation has been represented in Fig. 2, where the penetrating distance values located on the right axis while stopping power data located on the left. In this situation, similar to proton induced one, 15 % lead doped perlite has the lowest penetrating distance value which also increases with the increase of incoming particle energy but ends at an acceptable level. Differently from the first situation shown in Fig. 1, the stopping power values stay almost steady for each lead doped perlite sample at different levels. The highest stopping power rate as MeV per cm has been obtained for 15 % lead doped perlite material as given in Fig. 2.

## Conclusion

To reach our aim, which is the investigation of the possible effects of proton and electron radiation induced situations on perlite material and its different percentage lead doped variations, GEANT4 simulation software has been employed. The results show that, for each investigated situation as proton

Table 3. Stopping power and penetrating distance results on perlite and its lead doped variations for proton induced situation

Proton (MeV)	Perlite		Perlite + 5% Pb		Perlite + 10% Pb		Perlite + 15% Pb	
	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)
1	191.66928	0.033617485	291.7112	0.002614703	386.59984	0.001976332	474.81808	0.00136406
10	36.284688	0.152449	55.68552	0.11761815	74.443776	0.0881465	92.263424	0.060302
20	20.947696	0.519332	32.19568	0.39994045	43.106448	0.2990845	53.50928	0.204171
30	15.198409	1.0700415	23.377728	0.8231535	31.326064	0.615082	38.919232	0.4194718
40	12.10528	1.789359	18.628896	1.375673	24.9744	1.0273055	31.043408	0.7001445
50	10.158896	2.666466	15.63848	2.049138	20.972864	1.5295735	26.0788	1.041986
60	8.81716	3.692612	13.576288	2.8368665	18.211952	2.1167835	22.651552	1.441539
70	7.831824	4.860273	12.061632	3.733067	16.183024	2.784808	20.132288	1.8945905
80	7.076784	6.16275	10.900296	4.7324095	14.627008	3.52989	18.19928	2.4026145
90	6.4788064	7.59583	9.980432	5.830591	13.39448	4.3485	16.667904	2.9592585
100	5.9930992	9.156565	9.233136	7.02377	12.39304	5.237375	15.423408	3.5637085

Table 4. Stopping power and penetrating distance results on perlite and its lead doped variations for electron induced situation

Electron (MeV)	Perlite		Perlite + 5% Pb		Perlite + 10% Pb		Perlite + 15% Pb	
	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)	Stopping Power (MeV/cm)	Penetration (cm)
1	1.5267252	0.52179765	2.3809786	0.3355572	3.229226	0.24838	4.041856	0.1988965
10	1.5375560	6.49759	2.3773058	4.1911045	3.2077136	3.101835	4.0432938	2.4766995
20	1.566929	12.936165	2.4193078	8.35857	3.261804	6.463875	4.048044	4.9457375
30	1.5801312	19.294385	2.4382358	12.477795	3.286192	9.24726	4.11047	7.38815
40	1.5876406	25.61262	2.4490284	16.572985	3.300024	12.28579	4.127578	9.817335
50	1.5924763	31.906985	2.4559626	20.653765	3.3091422	15.314145	4.1385162	12.23849
60	1.5958142	38.185565	2.4607674	24.72503	3.3153484	18.33568	4.1460692	14.65442
70	1.5982384	44.452925	2.7918618	28.789475	3.3198438	21.352485	4.1515656	17.06661
80	1.6000621	50.712145	2.4668826	32.84908	3.3232654	24.36577	4.1557152	19.476105
90	1.6014707	56.96515	2.4689028	36.90489	3.3258498	27.37636	4.1589002	21.88351
100	1.6025809	63.21315	2.4705044	40.95773	3.3279064	30.38475	4.1614118	24.28932

and electron radiation inducement on perlite itself and lead doped different variations, the studied penetrating distance and stopping power values differs positively for the possible use of perlite as shielding material for the mentioned radiation types with the increase of lead deposition ratio. As seen from the graphs and tables, where all numeric results have been given, the 15 % lead doped perlite material has the most acceptable and reasonable results rather than the other studied variations which are 5 % and 10 % lead doped and no lead doped samples serve as a shielding material.

## References

1. Wang T., Tan. Y.J. // Corros Sci. 2006. V. 48. P. 2274-2290.
2. Uluatam S.S. // J. AWWA. 1991. P. 70.
3. Dogan M., Alkan M. // Fresenius Environ. Bull. 2004. V. 13 (3b). P. 251-257.
4. Industrial Minerals Geology and World Deposits / Harben P.W., Bates. R.L. Metal Bulletin Inc. London. 1990. P. 184.
5. Alkan M., Demirbas O., Dogan M. // Microporous and Mesoporous Materials. 2005. V. 84. P. 192-200.
6. Industrial Minerals and Rocks / Chesterman C.W. AIME. New York. 1975.
7. Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M. // J. Colloid. Interf. Sci. 2005. V. 281. P. 240-248.
8. Tekin N., Kadıncı E., Demirbas O. et al // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 93. P. 125-133.
9. Topcu. I.B., Isıkdag B. // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 204. P. 34-38.
10. www.perlite.org
11. Agostinelli S., et al // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2003. V. 506. P. 250-303.

## СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОННЫХ ПУЧКОВ

С.А. Бедин<sup>1)</sup>, В.В. Овчинников<sup>1, 2)</sup>, Н.В. Гущина<sup>1)</sup>, Г.Е. Ремнев<sup>3)</sup>,  
С.К. Павлов<sup>1, 3)</sup>, Н.Н. Герасименко<sup>1, 4)</sup>, Д.Л. Загорский<sup>1, 5)</sup>

<sup>1)</sup>Институт электрофизики УрО РАН,

ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Россия, bserg5@gmail.com

<sup>2)</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>3)</sup>НИИ высоких напряжений ТПУ, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия

<sup>4)</sup>Московский институт электронной техники,

пл. Шокина 1, 124498 Москва, Зеленоград, Россия

<sup>5)</sup>Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия

Работа посвящена радиационной стабильности никелевых и железо-никелевых нанопроволок, полученных методом шаблонного синтеза на базе полимерных трековых мембран. Нанопроволоки облучали в непрерывном режиме ионами  $Ar^+$  и  $He^+$  ( $E=20$ кэВ,  $j = 300$  мкА/см<sup>2</sup>) и импульсном режиме ионами  $85\%C^+ + 15\%H^+$  ( $E = 250$  кэВ,  $j = 100$  А/см<sup>2</sup>,  $t = 90$  нс). Исследована зависимость стабильности нанопроволок от их диаметра, а также энергии, флюенса облучения и типа внедряемых ионов. Сделано предположение о важной роли термализованных областей плотных каскадов атомных смещений (thermal spikes), являющихся наноразмерными зонами взрывного энерговыделения, разогреваемыми до нескольких тысяч градусов, в видоизменении структуры НП.

### Введение

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к получению, исследованию и применению различных наноразмерных материалов. Один из таких материалов – массивы одномерных металлических структур – нанопроволок (НП). Массивы НП из меди и серебра представляют интерес как эмиттеры электронов (холодные катоды) и ионов, а НП из материалов группы железа перспективны как магнитные материалы (сенсоры, материалы для магнитной записи с высокой плотностью).

К числу особенностей получаемых массивов НП относится их измененная стабильность. Так, известно [1], что измененная геометрия и развитая поверхность приводят к их меньшей (по сравнению с объемными аналогами) химической и термической стабильности. По предварительным данным, такие массивы имеют и измененную радиационную стабильность. Интерес к изучению радиационной стабильности обусловлен, по меньшей мере, двумя факторами:

– радиационная обработка является одним из способов модификации, управления свойствами таких НП;

– радиационная стойкость – сохранение заданных свойств при различных типах радиационных воздействий – во многих случаях является одной из важных эксплуатационных характеристик.

Отметим также, что вопросы влияния ионизирующих излучений на структуру НП представляют не только практический, но и теоретический интерес. Кроме того, важно, что, если проблемами радиационного воздействия на объемные металлы занимаются достаточно давно, то для наноразмерных структур исследований очень мало. Основная часть этих исследований посвящена материалам с наноразмерными зёрнами. Например, работа [1], где отмечено, что особенностью наноразмерных структур может быть невозмож-

ность накопления радиационных дефектов из-за того, что такие дефекты могут сразу выходить на поверхность.

### Основная часть

В настоящей работе были исследованы некоторые аспекты радиационной стабильности НП из магнитных 3d-металлов: чистого никеля и сплава FeNi. НП были получены методом шаблонного синтеза. В качестве матрицы-шаблона были использованы промышленные трековые мембраны с диаметром пор 60 и 100 нм, производства ОИЯИ, г. Дубна. Подробно этапы процесса НП осаждения описаны в работах [2, 3].

Облучение НП проводилось в непрерывном и импульсном режимах.

Облучение в непрерывном режиме проводилось ионами  $Ar^+$  и  $He^+$  на установке ИЛМ-1, оснащенной технологическим ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом, обеспечивающем работу в непрерывном и импульсно-периодическом (миллисекундном) режиме ( $S_{пучка} \sim 100$  см<sup>2</sup>,  $E = 5-50$  кэВ,  $j = 10-500$  мкА/см<sup>2</sup>,  $f = 50$  Гц) [4].

Облучение «щеток» из НП осуществлялось на вращающемся держателе, направление облучения  $45^\circ$  к поверхности подложки;  $E = 20$ кэВ,  $j = 300$  мкА/см<sup>2</sup>, скорость вращения 8 об/мин. Флюенс от  $10^{14}$  до  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> набирали в несколько приемов во избежание нагрева образцов, нагрев под воздействием пучка не превышал  $150^\circ C$ . Так же проводилось облучение с нагревом образца пучком до  $550^\circ C$ .

Облучение в импульсном режиме проводилось единичным импульсом длительностью  $t = 90$  нс, ионами  $85\%C^+ + 15\%H^+$  на установке ТЕМП-4 (НИИ высоких напряжений, Томский политехнический университет, г. Томск),  $E = 250$  кэВ,  $j = 100$  А/см<sup>2</sup>. Флюенс за один импульс –  $F = 0.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [5].

После облучения образцы исследовали на растровом электронном микроскопе FEI Scious.

При облучении непрерывными пучками ионами  $\text{Ar}^+$  без нагрева (не более  $150^\circ\text{C}$ ) дозами менее  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдаемые изменения были отнесены к незначительным. При флюенсе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  замечены оплавления макушек НП. При увеличении флюенса до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  область оплавления доходит до половины снопа НП, что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 1). Кроме того, наблюдается распыление материала НП. При последующем накоплении флюенса происходит дальнейшее оплавление и деформация НП. При непрерывном облучении с нагревом (5 минут) происходит оплавление поверхности всего снопа проволок (рис. 2а). При этом внутри снопа проволоки менее оплавлены.

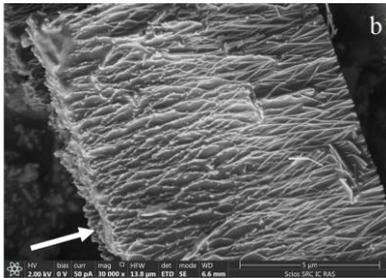


Рис. 1. Микрофотография НП из Ni диаметром 60 нм после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с нагревом до  $150^\circ\text{C}$ .  $F = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис. 2 и 3 приводится сравнение НП после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  и ионами  $\text{Xe}^+$ . В обоих случаях режим облучения был одинаковым:  $E = 20 \text{ кэВ}$ ,  $j = 300 \text{ мкА/см}^2$ , нагрев  $550^\circ\text{C}$ . Облучение проводилось непрерывно в течение 5 минут. На изображении видно, что после облучения ионами  $\text{Xe}^+$  проволоки заметно деформированы и имеют явные отличия по сравнению с облучением ионами  $\text{Ar}^+$ .

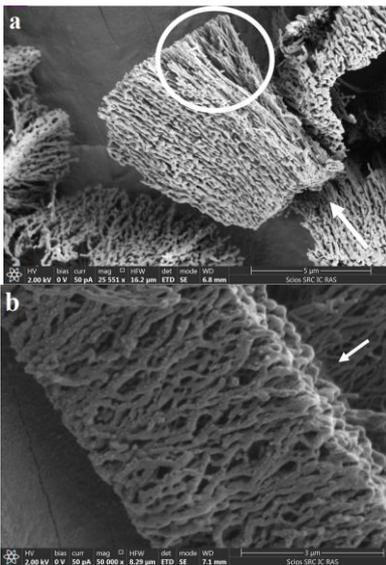


Рис. 2. Микрофотография НП из Ni диаметром 60 нм после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  (а) и  $\text{Xe}^+$  (б) с нагревом до  $550^\circ\text{C}$ .  $F = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

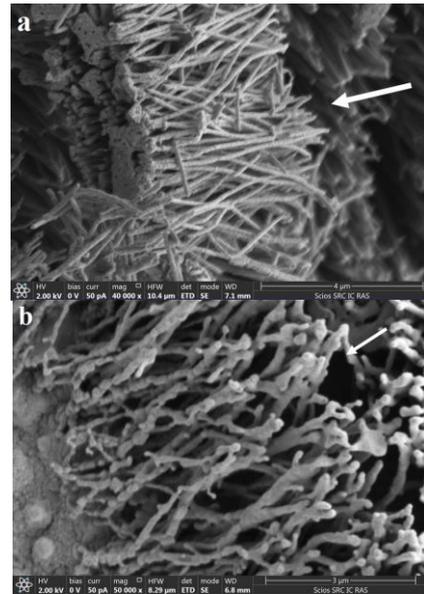


Рис. 3. Микрофотография НП из сплава  $\text{Fe}_{0,56}\text{Ni}_{0,44}$  диаметром 100 нм после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  (а) и ионами  $\text{Xe}^+$  (б) с нагревом до  $550^\circ\text{C}$ .  $F = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис. 4 приводится фото НП из никеля диаметром 60 нм после импульсного облучения. На поверхности НП наблюдаются оплавления и разрывы, которые, по всей видимости, возникли в процессе локального разогрева, а также динамического воздействия мощных послекаскадных волн [6] при прохождении ионов.

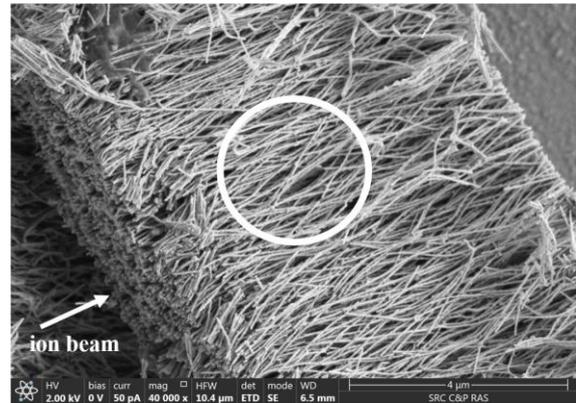


Рис. 4. Микрофотография НП из сплава  $\text{Fe}_{0,56}\text{Ni}_{0,44}$  диаметром 60 нм после облучения ионами  $85\% \text{C}^+ + 15\% \text{H}^+$  в импульсном режиме ( $E = 250 \text{ кэВ}$ ,  $j = 200 \text{ А/см}^2$ ,  $t_{\text{импульса}} = 90 \text{ нс}$ )

Объяснить наблюдаемый процесс оплавления НП при недостаточных для плавления чистого никеля и железо-никелевого сплава температурах ( $150$  и  $550^\circ\text{C}$ ) можно явлением формирования при облучении тяжелыми ионами термических пиков (thermal spikes). Это почти сферические (в случае внедрения тяжелых ионов в тяжелые матрицы) области плотных каскадов атомных смещений с типичным диаметром  $\sim 5\text{-}10 \text{ нм}$  (порядка  $11 \text{ нм}$  для  $\text{Ar}^+$  и  $6 \text{ нм}$  для  $\text{Xe}^+$  [TRIM]), термализуемые за время порядка  $10^{-12} \text{ с}$  (время остывания  $\sim 10^{-11} \text{ с}$ ) и достигающие температур  $3000\text{-}5000 \text{ К}$  и

выше. Средняя глубина формирования таких областей при энергии рассматриваемых ионов составляющей 20 кэВ также порядка 5-10 нм. В работе [6] обосновывается роль послекаскадных ударных либо мощных упругих волн (оценки тепловых давлений в термализованных каскадах показывают, что они могут достигать нескольких десятков ГПа [7]), чем могут быть обусловлены деформации и расщепления НП.

Поскольку в случае  $\text{Xe}^+$  энерговыделение в расчете на атом каскада значительно выше, чем для  $\text{Ar}^+$  [TRIM], рис. 2 и 3 демонстрируют более существенное искривление нанопроволок с образованием узлов (почек) и даже веток при облучении ионами  $\text{Xe}^+$ , вследствие возможного процесса выплескивания материала НП из областей термических пиков наружу. Не исключена вероятность оседания расплавленного металла на соседние нанопроволоки. Было обнаружено, что при облучении в непрерывном режиме ( $E = 20 \text{ кэВ}$ ,  $j = 300 \text{ мкА/см}^2$ ) в течение 5 минут и более (нагрев образца порядка  $500^\circ\text{C}$ ) и флюенсах  $10^{17}$ - $10^{18} \text{ см}^{-2}$  происходит сплавление НП в области их контакта.

### Заключение

Проведенное исследование показало, что при использованных параметрах облучения как ионами  $\text{Ar}^+$  и, так и ионами  $\text{Xe}^+$  ( $E = 20 \text{ кэВ}$ ,  $j = 300 \text{ мкА/см}^2$ , флюенсы  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) происходит деформация и оплавление НП, даже при незначительном нагреве пучком (до  $150^\circ\text{C}$ ). Воздействие ионов  $\text{Xe}^+$  более интенсивное.

Действие однократного импульсного пучка ионов  $85\%\text{C}^+ + 15\%\text{H}^+$  в использованном режиме (без тотального оплавления поверхностного слоя металла) в целом аналогично действию непрерывных пучков ионов. Оно, вероятно, связано с описанной выше ролью индивидуальных плотных каскадов атомных смещений, создаваемых более тяжелыми ионами углерода (с энергией 250 кэВ) по всему объему НП, в том числе и вблизи поверхности.

Можно сделать вывод о низкой радиационной стабильности НП при использованных режимах облучения ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Xe}^+$  под воздействием ионного облучения с высокой плотностью ионного тока. В дальнейшем представляет интерес более детальные сравнительные исследования влияния химического состава, геометрических характеристик нанопроволок, энергии ионов, а также сорта внедряемых ионов на радиационную стабильность.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-10054).

### Список литературы

1. Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1017-1032.
2. Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б., Загорский Д.Л., Разумовская И.В., Бондаренко Г.Г., Олейников В.А. Металлические микро- и нанопроволоки, получение методом матричного синтеза и их применение в масс-спектрометрии // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 98-104.
3. Zagorskiy D.L., Korotkov V.V., Frolov K.V., Sulyanov S.N., Kudryavtsev V.N., Kruglikov S.S., Bedin S.A. Track Pore Matrixes for the Preparation of Co, Ni and Fe Nanowires: Electrodeposition and their Properties // Physics Procedia. 2015. V. 80. P. 144-147.
4. Гаврилов Н.В., Никулин С.П., Радковский Г.В. Источник интенсивных широких пучков ионов газов на основе разряда с полым катодом в магнитном поле // ПТЭ. 1996. № 1. С. 93-98.
5. Remnev G.E., Ivanov Yu.F., Opekunov M.S., Puzyrevich A.G. Defect formation in steel under single and periodical actions of powerful pulsed beams // Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki. 1995. V. 21. № 34. P. 60-65.
6. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.
7. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I., Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation ( $E = 5-15 \text{ keV}$ ) // Journal of Physics: Conference Series. 2015. 652 012070.2. Петров А.И. // Перспективные материалы. 2010. № 4. С. 5-9.

## STABILITY OF METAL NANOWIRES UNDER THE INFLUENCE OF ION BEAMS

S.A. Bedin<sup>1)</sup>, V.V. Ovchinnikov<sup>1,2)</sup>, N.V. Gushchina<sup>1)</sup>,  
G.E. Remnev<sup>3)</sup>, S.K. Pavlov<sup>3)</sup>, N.N. Gerasimenko<sup>1,4)</sup>, D.L. Zagorskiy<sup>1,5)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
106 Amundsena str., 620016 Yekaterinburg, Russia

<sup>2)</sup>El'tsin Ural Federal University, 19 Mira str., 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>3)</sup>Research Institute of High Voltage, 30 Lenina ave., 634050 Tomsk, Russia

<sup>4)</sup>National Research University of Electronic Technology (MIET),  
1 pl. Shokina, Zelenograd, 124498 Moscow, Russia

<sup>5)</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky ave., 119333 Moscow, Russia

The aim of this work is to investigate the radiation stability nickel and iron–nickel alloy nanowires fabricated by matrix synthesis using polymer track membranes. Nanowire irradiation with continuous  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Xe}^+$  ( $E = 20 \text{ keV}$ ,  $j = 300 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ ) ion beams and under exposure to powerful pulsed  $85\%\text{C}^+ + 15\%\text{H}^+$  ion beam with the generation of only one pulse ( $E = 250 \text{ keV}$ ,  $j = 100 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 90 \text{ ns}$ ). The dependence of the stability of nanowires on their diameter, fluence, and type of implanted ions is investigated. The assumption that the thermalized regions of dense cascades of atomic displacements (thermal spikes) play an important role in the nanowire structure change is made. These regions are nanosized zones of explosive energy release and heated to several thousands of degrees.

## РАДИАЦИОННО-ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ

И.А. Большакова<sup>1)</sup>, М.В. Булавин<sup>2)</sup>, А.В. Васильев<sup>1)</sup>, И.С. Васильевский<sup>3)</sup>, А. Quercia<sup>4)</sup>,  
Н.И. Каргин<sup>3)</sup>, V. Coccoresse<sup>4)</sup>, Я.Я. Кость<sup>1)</sup>, Т. Кучек<sup>5)</sup>, С.А. Куликов<sup>2)</sup>, М.И. Радишевский<sup>1)</sup>,  
М.Н. Стриханов<sup>3)</sup>, Ф.М. Шурыгин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный университет «Львовская политехника»,  
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина, *inessa@mail.lviv.ua*

<sup>2)</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, *bulavin85@inbox.ru*

<sup>3)</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия, *ivasilevskii@mail.ru*

<sup>4)</sup>University of Naples Federico II, Corso Umberto I 40, 80138 Naples, Italy, *aquercia@unina.it*

<sup>5)</sup>University of Wisconsin-Madison, West Johnson str. 702, WI 53715 Madison, USA,  
*tfkuech@wisc.edu*

Представлены основные подходы к исследованию полупроводниковых материалов в условиях нейтронного облучения, а также результаты некоторых экспериментов по испытанию индий-содержащих полупроводниковых материалов InSb, InAs. Магнитные сенсоры на основе радиационно стойких полупроводниковых материалов широко используются в магнитоизмерительных комплексах термоядерных промышленных и экспериментальных реакторов.

### Введение

В ускорителях заряженных частиц, ядерных и термоядерных реакторах измерение магнитного поля проводится в радиационных условиях. Работоспособность и надежность сенсоров магнитного поля зависит от стабильности их характеристик в этих условиях, что выдвигает определенные требования к полупроводниковому материалу, на основе которого изготовлены чувствительные элементы сенсоров Холла.

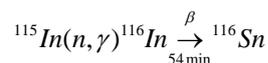
Основными материалами для холловских сенсоров магнитного поля являются полупроводниковые материалы Si, GaAs, InSb, InAs. Однако в условиях радиационного облучения Si и GaAs в связи с особенностями строения зонной структуры быстро становятся высокоомными и не могут использоваться для изготовления сенсоров. Наиболее перспективными для радиационно-стойких сенсоров являются индий-содержащие материалы InSb и InAs.

### Основная часть

Известно, что при облучении высокоэнергетическими частицами в кристаллической решетке полупроводниковых материалов происходит формирование радиационных дефектов, что вызывает изменение концентрации носителей заряда и их подвижности [1]. Это является основной причиной нестабильности параметров сенсоров магнитного поля на их основе при работе в условиях облучения реакторными нейтронами.

Проведенный авторами большой объем исследований по повышению радиационной стабильности этих материалов для создания на их основе радиационно стойких сенсоров показал, что в индий-содержащих полупроводниках при облучении быстрыми нейтронами происходят процессы образования радиационных дефектов как донорной, так и акцепторной природы [2, 3]. Одновременно с этими процессами под воздействием тепловых ( $E=0.025-0.5$  эВ), а также

резонансных ( $E=0.5$  эВ-1 кэВ) и промежуточных ( $E=1$  кэВ-100 кэВ) нейтронов происходят реакции трансмутационного превращения индия в олово, который является донорной примесью в этих полупроводниках:



При оптимальном составе полупроводникового материала, за счет баланса этих двух механизмов и с учетом соотношения между быстрыми и медленными нейтронами в потоке, можно минимизировать дрейф параметров сенсоров при облучении до такого уровня, который затем поддается коррекции электроникой и программным обеспечением магнитоизмерительной аппаратуры, разработанной авторами.

Однако различие в структуре энергетических зон арсенида и антимонида индия проявляется в различном поведении этих материалов при воздействии ионизирующего излучения. В антимониде индия радиационная стабильность параметров достигается за счет баланса между радиационными дефектами акцепторного типа и донорами, образованными в результате трансмутационных превращений индия. В арсениде индия стабилизация параметров облученного материала возможна при оптимальной концентрации, соответствующей пинингу уровня Ферми в зоне проводимости [4].

Для достижения высокой радиационной стойкости материалов сенсоров применялись методы как химического легирования, так и методы радиационного модифицирования. Химическое легирование проводилось в технологическом процессе выращивания кристаллов примесным комплексом, который включал в определенном соотношении легирующие элементы Sn, Si, Al, Cr [4]. Основными элементами в этом комплексе, которые обеспечивают необходимую исходную концентрацию свободных носителей заряда являются олово и кремний. Другие легирующие компо-

ненты примесного комплекса Al и Сг призваны вступать во взаимодействие с остаточными примесями в кристалле и переводить их в неактивное состояние, а также создавать стоки для радиационных дефектов путем деформации кристаллической решетки за счет разницы в размерах атомных радиусов примеси и основных атомов решетки, что также содействует повышению стабильности сенсоров при облучении.

Кроме того, для обеспечения достаточной стабильности сенсоров в радиационных условиях термоядерных реакторов необходимо учитывать также энергетический спектр нейтронов в каждом конкретном месте размещения сенсоров в реакторе.

Изучение радиационно-физических процессов в облученных полупроводниковых материалах проводилось вначале на монокристаллических вискерах InSb и InAs, совершенная структура которых позволяла увидеть влияние на параметры кристаллов радиационных дефектов, вводимых реакторными нейтронами. Результаты этих исследований позволили определить оптимальные параметры материалов, которые обеспечивали их стабильность в жестких радиационных условиях. Для каждого из исследованных материалов характерно определенное значение оптимальной исходной концентрации носителей заряда: в материале InSb она составляет  $n_{\text{опт}} \sim 6.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [4], в монокристаллах InAs<Sn> –  $n_{\text{опт}} \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [6].

В дальнейшем полученные данные были использованы для создания тонкопленочных материалов с использованием молекулярно-лучевой и МОС-гидридной эпитаксии. В обеих технологиях были выращены наноразмерные слои InAs толщиной 100 нм на подложке из GaAs. Для уменьшения влияния разности параметров решеток рабочего слоя InAs и подложки использовались буферные слои, различные в каждой из технологий как по толщине, так и по составу [5, 6].

Тестирование радиационной стабильности сенсоров, изготовленных на основе индийсодержащих полупроводниковых материалов, проводилось в нейтронных потоках исследовательских ядерных реакторов IBR-2 (Дубна) и LVR-15 (Рез). Каждый из этих реакторов характеризуется разным соотношением тепловых и быстрых нейтронов в потоке, которое составляет 0.25 и 10.1 соответственно [7, 8].

Для исследования влияния радиационного облучения на параметры сенсоров магнитного поля до высоких флюенсов был разработан и реализован метод on-line измерений сигналов сенсоров непосредственно в процессе их облучения. Обычные методы исследования облученных материалов, которые базируются на проведении измерений до и после облучения (off-line методы), ограничены в возможности исследовать их после облучения высокими радиационными дозами. Это связано с наведенной радиоактивностью, продолжительность спада которой до разрешенного фоновое уровня составляет несколько месяцев или даже несколько лет при высоких флюенсах. Кроме этого, полученные результаты могут содержать погрешности, связанные с релак-

сационными процессами. Метод on-line измерений лишен этого недостатка и разрешает в режиме real-time получать информацию об изменении параметров образцов непосредственно в процессе облучения до высоких флюенсов.

Поскольку эксперименты по облучению до высоких флюенсов  $10^{17}$ - $10^{19} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$  являются продолжительными (от нескольких недель до нескольких месяцев), то надежность образцов, которые облучаются нейтронами при высоких температурах, имеет решающее значение. Подобные эксперименты, направленные на измерение холловских сенсоров, требуют расположения в канале реактора источника магнитного поля, в качестве которого был использован малогабаритный электромагнит в форме соленоида с индукцией 5мТ. Для расположения в поле такого магнита миниатюрных холловских сенсоров была спроектирована и изготовлена специальная измерительная головка, конструктивные элементы которой изготовлены из специальной керамики MACCOR.

На рис.1 приведены результаты on-line измерений чувствительности сенсоров на основе гетероструктур InSb – GaAs, облученных реакторными нейтронами до флюенса  $3.5 \cdot 10^{17} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$ .

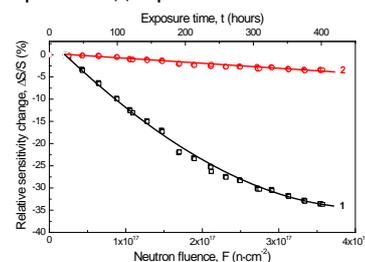


Рис. 1. Изменение чувствительности тонкопленочных сенсоров на основе InSb под действием нейтронного облучения: 1 – промышленный сенсор HS-100 (производитель F.W. Bell); 2 – радиационно стойкий сенсор

На рис. 3 показаны результаты эксперимента в реакторе IBR-2 по тестированию сенсоров на основе гетероструктур InAs/i-GaAs, с толщиной чувствительного слоя InAs 100 нм.

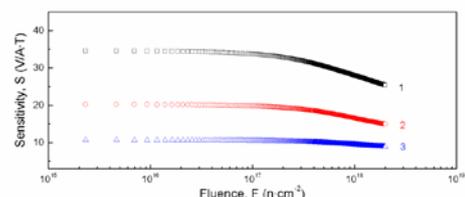


Рис. 2. Изменение чувствительности сенсоров на основе наноразмерных пленок InAs с ростом флюенса нейтронов в реакторе IBR-2: кривая 1 -  $n_0=1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; кривые 2 и 3 -  $n_0=2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $n_0=6.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Из рис. 2 видно, что в наноразмерных пленках InAs с увеличением концентрации носителей заряда от  $n_0=1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $6.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  параметры сенсоров становятся более стабильными вплоть до самых высоких флюенсов нейтронов  $F=2 \cdot 10^{18} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$ . Однако полного закрепления (пиннинга) уровня Ферми при концентрации носителей  $n=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , как это наблюдается в массивных кристаллах InAs в работе [4], здесь не на-

блюдается. Очевидно, это связано с тем, что эффект пиннинга уровня Ферми наблюдался в работе [4] на массивных монокристаллах, у которых верхний слой толщиной 50 мкм был удален шлифованием. Таким образом, был удален именно тот слой материала InAs, в котором нейтроны с меньшими энергиями (тепловые и резонансные) производят ядерное легирование за счет трансмутационного превращения индия в олово по реакции (2), которое является донором в индий-содержащих материалах III-V. А проведенные измерения продемонстрировали результат образования радиационных дефектов быстрыми нейтронами в объеме кристаллов InAs. В нашем случае при облучении наноразмерных пленок InAs полным спектром нейтронов тепловые и резонансные нейтроны проникают вместе с быстрыми нейтронами потока в весь объем чувствительной пленки InAs с толщиной 100 нм и производят трансмутационные реакции на атомах индия, тем самым продолжая подлегирование тонких шаров InAs донорной примесью олова.

На основе радиационно стойких сенсоров была разработана магнитно-измерительная аппаратура, которая успешно использовалась для измерения компонент вектора магнитной индукции  $B_x$ ,  $B_y$ ,  $B_z$  в международных термоядерных реакторах TORE SUPRA (Франция) и JET (Великобритания).

### Заключение

Усилиями международной коллаборации исследователей из разных стран при поддержке проектов STCU и финансировании ЕС, США и Канады были созданы радиационно стойкие полупроводниковые сенсоры и на их основе магнитоизмерительная аппаратура для диагностики магнитного поля в жестких радиационных условиях термоядерных реакторов и ускорителей.

Магнитоизмерительная аппаратура с 3D холловскими сенсорами прошла успешные испытания в европейских реакторах TORE SUPRA и JET. Убедительная долговременная стабильность параметров холловских сенсоров в токамаке JET в сочетании с их работоспособностью в ядерных реакторах до высоких флюенсов нейтронов сви-

детельствуют о перспективе их использования в токамаках нового поколения, в том числе в ITER и DEMO.

### Список литературы

1. N. Kolin. Neutron-Transmutation Doping and Radiation Modification of Semiconductors: Current Status and Outlook // Russian Physics Journal. 2003. V. 45. P. 543.
2. Bolshakova I.A., Boiko V.M., Brudnyi V.N., Kamenskaya I.V., Kolin N.G., Makido E.Yu., Moskovets T.A., Merkurisov D.I. The effect of neutron irradiation on the properties of n-InSb whisker microcrystals // Semiconductors (Fizika i tekhnika poluprovodnicov). 2005. V. 39. № 7. P. 780-785.
3. Bolshakova I.A., Āuran I., Kost Ya., Kovaljova N., Kovarik K., Makido O., Sentkerestiova J., Shtabaliuk A., Shurygin F., Viererbl L. Effect of neutron irradiation on indium-containing III-V semiconductor micromonocrystals // Key Engineering Materials. 2013. V. 543. P. 273-276.
4. Brudnyi V.N., Kolin N.G., Smirnov L.S. The model of self-compensation and pinning of the Fermi level in irradiated semiconductors // Semiconductors. 2007. V. 41. № 9. P. 1011-1020.
5. Galiev G.B., Vasil'evskii I.S., Pushkarev S.S., Klimov E.A., et al. Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs/GaAs HEMT heterostructures containing strained superlattices and inverse steps in the metamorphic buffer. // Journal of Crystal Growth. 2013. V. 366. P. 55-60.
6. Jha S., Song X., Babcock S.E., Kuech T.F., Wheeler D., et al. Growth of InAs on Si substrates at low temperatures using metalorganic vapor phase epitaxy // J. of Crystal Growth. 2008. V. 477. P. 310.
7. Suryanarayanan G., Khandekar A.A., Kuech T.F., Babcock S.E. Development of lateral epitaxial overgrown InAs microstructure on patterned (100) GaAs substrates // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2007. P. 1242-1245.
8. Bulavin M., Cheplakov A., Kukhtin V., Kulagin E., Kulikov S., Shabalin E., Verkhoglyadov A. Irradiation facility at the IBR-2 reactor for investigation of material radiation hardness. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. V. 343. P. 26–29.
9. Bolshakova I., Quercia A., Coccoresse V., Murari A., Hol'yaka R., Duran I., Viererbl L., Konopleva R., Yerashok V.. Magnetic Measuring Instrumentation with Radiation-Resistant Hall Sensors for Fusion Reactors: Experience of Testing JET // IEEE Transactions on nuclear Science. 2012. V. 59. № 4. Part 2. P. 1224-1231.

## RADIATION-PHYSICS PROCESSES IN SEMICONDUCTING HETEROSTRUCTURES UNDER THEIR IRRADIATION BY REACTOR NEUTRONS

Inessa Bolshakova<sup>1</sup>, Maxim Bulavin<sup>2</sup>, Alexander Vasyliiev<sup>1</sup>, Ivan Vasil'evskii<sup>3</sup>, Antonio Quercia<sup>4</sup>, Nikolay Kargin<sup>3</sup>, Vincenzo Coccoresse<sup>4</sup>, Yaroslav Kost<sup>1</sup>, Thomas Kuech<sup>5</sup>, Sergey Kulikov<sup>2</sup>, Maxim Radishevskiy<sup>1</sup>, Mikhail Strikhanov<sup>3</sup>, Fedor Shurygin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera str., 79013 Lviv, Ukraine, inessa@mail.lviv.ua

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie str., 141980 Dubna, Russia, bulavin85@inbox.ru

<sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPhI,

31 Kashirskoe Shosse, 115409 Moscow, Russia, ivasilevskii@mail.ru

<sup>4</sup>University of Naples Federico II, 40 Corso Umberto I, 80138 Naples, Italy, aquercia@unina.it

<sup>5</sup>University of Wisconsin-Madison,

702 West Johnson str., Wisconsin, WI 53715 Madison, USA, tkuech@wisc.edu

In this work there are presented main approaches to the semiconductor materials' investigations in the neutron irradiation environment as well as results of some experiments on testing of the Indium-containing semiconducting materials InSb and InAs. Magnetic field sensors based on the radiation-resistant semiconductor materials are widely used in the magnetic-measuring complexes of the industrial and experimental fusion reactors.

## РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ , ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА

О.М. Бородавченко<sup>1)</sup>, А.В. Мудрый<sup>1)</sup>, В.Д. Живулько<sup>1)</sup>, М.В. Якушев<sup>2, 3)</sup>, М.А. Сулимов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, [riayue@yandex.by](mailto:riayue@yandex.by)

<sup>2)</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>3)</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

С помощью рентгенодифракционного метода проанализировано качество кристаллической структуры и фазовый состав тонких пленок  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe), сформированных на стеклянных подложках, покрытых Mo. Параметры элементарной ячейки твердых растворов CIGSe были определены с использованием аппроксимации экспериментальных контуров рефлексов отражения функцией Pseudo-Voigt и обработки рентгенограмм методом Ритвелда. Оптические свойства тонких пленок CIGSe, имплантированных ионами водорода с энергиями 2.5 – 10 кэВ и дозами  $10^{14}$  –  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>, были исследованы с помощью низкотемпературной (~ 4.2 К) фотолюминесценции (ФЛ). Обнаружено, что имплантация ионов H<sup>+</sup> приводит к образованию двух или трех полос в спектрах ФЛ. Природа появления этих полос ФЛ связана с собственными дефектами, образующимися в тонких пленках CIGSe из-за имплантации H<sup>+</sup> ионов.

### Введение

Тонкопленочные солнечные элементы на основе твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe) достигли рекордной эффективности ~ 22.6 % [1]. В связи с возможным использованием солнечных модулей на основе тонких пленок CIGSe в условиях воздействия проникающей радиации, в частности, космосе, необходима достоверная информация о радиационной стойкости их электрических характеристик и природе дефектов, образующихся при облучении электронами, протонами, нейтронами и т.д. [2,3]. Эксперименты по установлению радиационной стойкости солнечных элементов и тонких пленок CIGSe были проведены несколькими группами ученых [2–7]. Однако, процессы радиационного дефектообразования в этих многокомпонентных прямозонных полупроводниках детально не изучены. В настоящей работе приводятся новые данные об образовании радиационных дефектов в твердых растворах CIGSe различного состава, облученных ионами водорода.

### Методика эксперимента

Исследования проведены на тонких пленках твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  различного состава  $x \approx 0.27$  (образец 1) и  $x \approx 0.23$  (образец 2). Тонкие пленки CIGSe с толщиной ~ 1.5 – 2 мкм формировались на натрийсодержащих стеклянных подложках методом соиспарения исходных элементов [8]. Тонкие пленки CIGSe облучались ионами водорода в диапазоне энергий 2.5-10 кэВ и доз ~  $10^{14}$  -  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К и возбуждении неравновесных носителей заряда в тонких пленках CIGSe лазерным излучением на длине волны ~ 405 нм.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведена рентгенограмма тонкой пленки твердого раствора CIGSe (образец 1) с отмеченными основными дифракционными рефлексами 112, 220/204, 312/116, 400/008 и 332/116, соответствующими фазе халькопирита с

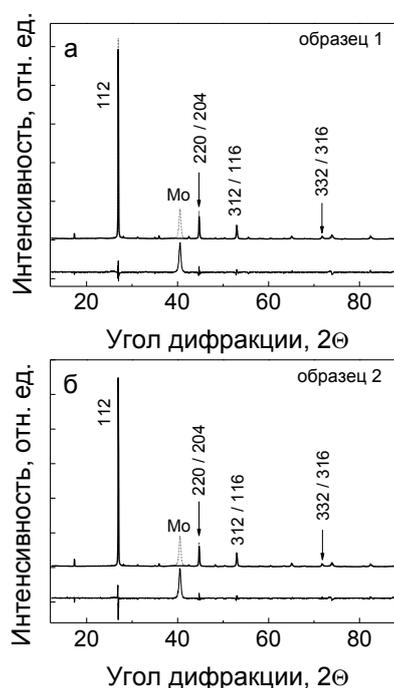


Рис. 1. Рентгенограммы тонких пленок CIGSe: а – образец 1, б – образец 2

симметрией кристаллической решетки, относящейся к точечной группе I-42d (122) [7]. Аналогичная рентгенограмма, снятая для образца 2, приведена на рис. 1б. На рентгенограммах в области углов дифракции  $2\theta \sim 40.5^\circ$  наблюдается уширенный рефлекс, отнесенный к молибденовой пленке на стекле, поверх которой осадились пленки твердых растворов CIGSe. Наличие на рентгенограммах высокоинтенсивных рефлексов отражения с малой полушириной указывает на относительно высокую степень однородности состава и высокое структурное качество сформированных тонких пленок CIGSe. Как видно из рис. 1, для тонких пленок CIGSe соотношение интенсивностей рефлексов отражения составляет  $I_{112}/I_{220/204} \sim 10$ . Это свидетельствует о значительной преимущественной ориентации зерен вдоль кристаллографического направления  $\langle 112 \rangle$ . Для

образцов 1 и 2 определение параметров элементарной ячейки CIGSe проведено с использованием аппроксимации линий на соответствующих рентгенограммах кривыми Pseudo-Voigt и процедуры обработки экспериментальных данных по программе FullProf. В нижних частях рис. 1а и 1б представлены разностные кривые, указывающие на хорошее соответствие экспериментальных данных и эталонных спектров, использованных при сравнительном анализе. Параметры элементарной ячейки для образцов 1 и 2 составили  $a \sim 0.57296$  нм,  $c \sim 1.1440$  нм и  $a \sim 0.57302$  нм,  $c \sim 1.1451$  нм соответственно. Кроме этого, параметры элементарной ячейки твердых растворов CIGSe были рассчитаны из известного соотношения Вульфа-Брэгга для тетрагональной структуры:

$$1/d^2 \approx (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (1)$$

где  $d$  – расстояние между плоскостями в атомной решетке;  $h, k, l$  – индексы Миллера. Сравнительный анализ численных значений параметров элементарной ячейки показал их хорошее совпадение при обеих методиках определения и эти значения для образцов 1 и 2 приведены выше. Используя известные данные по зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов CIGSe от состава  $x$ , можно считать, что для образцов 1 и 2 состав  $x \approx 0.27$  и  $x \approx 0.23$  соответственно [9].

В соответствии с данными по измерению ширины запрещенной зоны  $E_g$  твердых растворов CIGSe в зависимости от состава  $x$  [7] значение  $E_g$  при 4.2 К для образцов 1 и 2 составляет  $E_g \sim 1.217$  эВ и  $E_g \sim 1.186$  эВ, соответственно. На рис. 2а приведены спектры ФЛ тонкой пленки CIGSe (образец 1), облученной ионами  $H^+$  с энергией 5 кэВ и дозой  $\sim 3 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ , снятые при 4.2 К для различной плотности мощности возбуждения. Как видно из рис. 2а, в спектрах ФЛ присутствует широкая полоса с максимумом в области 1.140 эВ при плотности мощности лазерного возбуждения  $\sim 4$  Вт/см $^2$ . Следует отметить, что только эта одиночная полоса наблюдалась в спектрах ФЛ необлученных пленок CIGSe. Облучение пленок приводит к появлению двух дополнительных полос с максимумами P1  $\sim 0.958$  эВ и P2  $\sim 0.827$  эВ в низкоэнергетической спектральной области (рис. 2а). Полосы P1 и P2 обусловлены излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на радиационно-индуцированных дефектах. Полоса ближкряевой люминесценции для образца 1 смещена в область низких энергий на  $\sim 71$  мэВ по отношению к краю фундаментального поглощения, т.е. к значению ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Эта полоса обусловлена оптическими переходами электронов на «хвосты» энергетических акцепторных состояний вблизи валентной зоны [6]. Образование флуктуаций потенциала в кристаллической решетке исходных не облученных твердых растворов CIGSe обусловлено наличием высокой концентрации собственных ростовых дефектов структуры из-за отклонения состава от стехиометрии. Облучение тонких пленок ионами

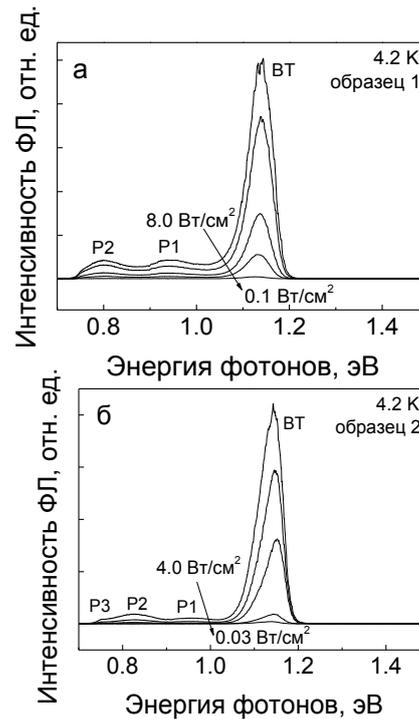


Рис. 2. Зависимость спектров ФЛ тонких пленок CIGSe от плотности мощности возбуждения, снятая при температуре 4.2 К: а – образец 1; б – образец 2

$H^+$  приводит к дополнительному образованию дефектов структуры и усилению флуктуаций потенциала. На рис. 2б приведены спектры ФЛ для тонкой пленки CIGSe (образец 2), облученной ионами  $H^+$  с энергией 5 кэВ и дозой  $\sim 3 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ , снятые при 4.2 К для различных плотностей мощности возбуждения. Ближкряевая полоса  $\sim 1.149$  эВ в образце 2 смещена на  $\sim 37$  мэВ по отношению к значению  $E_g \sim 1.186$  эВ из-за меньшего значения состава  $x \approx 0.23$  по сравнению с образцом 2, в котором  $x \approx 0.27$ . Как видно из рис. 3, в образце 2 наблюдаются три полосы ФЛ P1  $\sim 0.963$ , P2  $\sim 0.835$  и P3  $\sim 0.711$  эВ, индуцированные имплантацией ионов  $H^+$  в тонкие пленки CIGSe. Эксперименты показали, что коэффициент  $j$ -shift, характеризующий высокоэнергетическое смещение полос ближкряевой люминесценции при изменении плотности мощности возбуждения на порядок составляет  $\sim 10.2$  и  $9.2$  мэВ для образцов 2 и 1, соответственно (рис. 4), т.е. практически одинаков. Невысокие значения коэффициентов  $j$ -shift указывают на относительно низкую степень разупорядочения в кристаллической решетке CIGSe и сопоставимую плотность хвостов энергетических состояний вблизи валентной зоны. Эксперименты показали, что полосы ФЛ P1, P2 и P3 при изменении плотности мощности возбуждения не изменяют своего спектрального положения. Этот факт указывает на стабильность положения энергетических уровней радиационных дефектов в запрещенной зоне твердых растворов CIGSe для образцов 1 и 2. Оцененные энергетические положения уровней двух дефектов в запрещенной зоне для образца 1 составля-

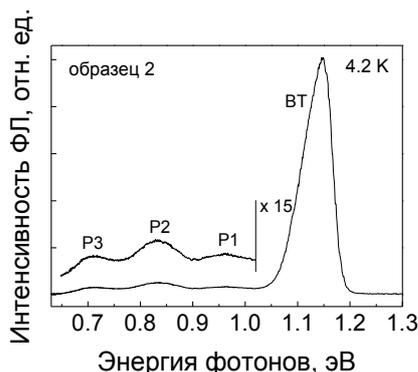


Рис. 3. Спектр ФЛ тонкой пленки CIGSe (образец 2), снятый при температуре 4.2 К

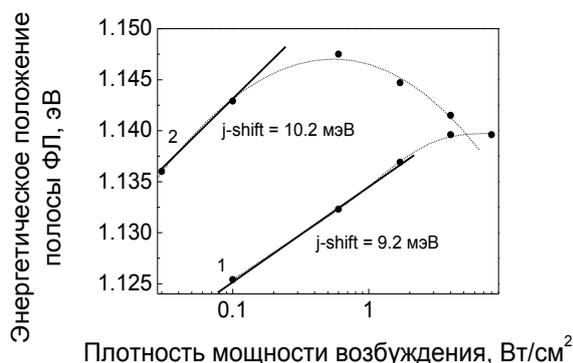


Рис. 4. Зависимость спектрального положения полос ФЛ от плотности мощности лазерного возбуждения

ют P1 ~ 253 мэВ и P2 ~ 384 мэВ, а для трех дефектов в образце 2 – P1 ~ 223 мэВ, P2 ~ 351 мэВ и P3 ~ 475 мэВ. Принимая тот факт, что значение  $E_g$  для образцов 1 и 2 различаются на ~ 25 мэВ из-за разных значений состава  $x$ , можно предположить одинаковую природу радиационно-индуцированных дефектов, ответственных за появление полос ФЛ P1 и P2. Основанием для этого является сравнительный анализ относи-

тельного смещения полос P1 и P2 в образцах 1 и 2, которое составило ~ 30 мэВ.

### Заключение

Основываясь на известных теоретических расчетах энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне соединения  $\text{CuInSe}_2$  [10] и энергетическом положении уровней радиационно-индуцированных дефектов, можно сделать предположение о природе точечных дефектов в тонких пленках CIGSe. Этот анализ указывает на то, что появление полос P1, P2 и P3 в спектрах ФЛ пленок CIGSe обусловлено оптическими переходами электронов на глубокие акцепторные уровни: вакансий меди ( $V_{\text{Cu}}$ ), атомов меди, замещающих индий ( $\text{Cu}_{\text{In}}$ ), вакансий индия ( $V_{\text{In}}$ ), соответственно.

### Список литературы

1. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. // Phys. Stat. Sol. RRL. 2016. V. 10. Iss. 8. P. 583-586.
2. Yakushev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 320–321.
3. Jasenek A., Rau U. // J. Appl. Phys. 2001. V. 9. Iss. 2. P. 650–658.
4. Yakushev M.V., Ogorodnikov I.I., Volkov V.A., Mudryi A.V. // J. Vac. Sci. Technol. 2011. V. 19. P. 051201–1–051202–5.
5. Karotki A.V., Mudryi A.V., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R.W. // J. Appl. Spectroscopy. 2010. V. 77. Iss. 5. P. 688–674.
6. Yakushev M.V., Martin R.W., Krustok J., Mudryi A.V., Holman D., Schock H.W., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. // Thin Solid Films. 2001. V. 387. Iss. 1. P. 201–204.
7. Mudryi A.V., Gremenok V.P., Karotki A.V., Zalesski V.B., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R.W. // J. Appl. Spectroscopy. 2010. V. 77. Iss. 3. P. 371–377.
8. Powalla M., Dimmler B. // Thin Solid Films. 2000. V. 361–362. P. 540–546.
9. Tinoco T., Rincon C., Quintero M., Sanchez Perez G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 124. P. 427–434.
10. Zhang S.B., Su-Huai W., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. Iss. 16. P. 9642–9665.

## RADIATION DEFECTS IN THIN FILMS OF $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ SOLID SOLUTIONS IRRADIATED BY HYDROGEN IONS

- O.M. Borodavchenko<sup>1)</sup>, A.V. Mudryi<sup>1)</sup>, V.D. Zhivulko<sup>1)</sup>, M.V. Yakushev<sup>2, 3)</sup>, M.A. Sulimov<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus, riayue@yandex.by  
<sup>2)</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
<sup>3)</sup>Institute of Solid State Chemistry of the Urals Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

The quality crystalline structure and phase composition of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe) thin films fabricated on Mo-coated glass substrates were analyzed by X-ray diffraction. The unit cell parameters of CIGSe solid solutions were determined using the approximation of experimental shape of diffraction peaks by a Pseudo-Voigt function and Rietveld refinement method. The optical properties of CIGSe thin films implanted with 2.5 – 10 keV hydrogen ions to fluencies ranging from  $10^{14}$  to  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  were studied using the low-temperature (~ 4.2 K) photoluminescence (PL) spectroscopy. It was found that the implantation of  $\text{H}^+$  ions generated two or three optical bands in the PL spectra. The origin of these PL bands was attributed to intrinsic defects caused by implantation  $\text{H}^+$  ions in CIGSe thin films.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ, ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Воронова<sup>1)</sup>, А.И. Купчишин<sup>1, 2)</sup>, М.Н. Ниязов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая,  
Достык 13, Алматы, Казахстан

<sup>2)</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан, [ankupchishin@mail.ru](mailto:ankupchishin@mail.ru)

Проведены комплексные исследования по воздействию напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию пленочных полимерных материалов (фторопласта и лавсана). На кривых зависимости деформации ( $\epsilon$ ) от одноосного напряжения ( $\sigma$ ) обнаружены существенные изменения поведения материала после облучения.

### Введение

Использование полимерных наноматериалов является важным в тех областях промышленности, где требуются высокие удельные значения механических и других характеристик вещества. Механические свойства материала определяются как структурой наночастиц, так и характером их взаимодействия [1]. К примеру, политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт, тефлон), который является наиболее распространенным видом фторопласта, устойчив к действию разбавленных кислот, масел, спиртов, минеральных солей и органических соединений за исключением сильных щелочей и некоторых растворителей [2]. Он устойчив также к механическому воздействию и температуре и обладает хорошими фрикционными характеристиками, но радиационно неустойчив [4]. Полиэтилентерефталат (ПЭТ, ПЭТФ, лавсан) обладает хорошей термостойкостью. Небольшое водопоглощение обуславливает ему высокую стабильность свойств и размеров приборов. Изделия из ПЭТФ имеют хорошие механические свойства, он устойчив к удару [3].

Свойства полимерных материалов можно изменять различными способами. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования свойств материалов, в том числе полимерных, является обработка их воздействием ускоренных электронов [4]. Преимуществами данного подхода являются возможность направленного изменения структуры поверхностного слоя (химические превращения на нано уровне могут протекать без применения химических реагентов), прецизионного регулирования степени, направленности функционально-химических и структурных превращений за счет подбора параметров процесса. В работах [5, 6] нами обнаружено явление распрямления цепей в полимерах при действии на них механической нагрузки, однако это явление до конца не изучено. В настоящей работе рассмотрено воздействие напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию полимерных материалов на основе политетрафторэтилена и полиэтилентерефталата.

### Методика эксперимента

В качестве исследуемого материала были выбраны промышленные пленки политетрафторэтилена толщиной 100 мкм и полиэтилентерефталата

терефталата толщиной 90 мкм. Образцы нарезались с помощью специального устройства. Длина испытываемого материала составляла 7 см, рабочая часть 5 см ширина 0.5 см. Исследования зависимости деформации от напряжения проводились на модернизированной разрывной установке на основе РУ-50 со скоростью движения траверсы 12 см/мин. Она имеет предельное усилие 50 кН. На данный момент на ней испытываются полимеры и композиты. РУ-50 состоит из следующих частей: виброопоры, кожух, направляющая штанга, передаточный винтовой механизм, стол, захват, образец, подвижная траверса, датчик силоизмерителя, ограждения для винтов, неподвижная траверса, блок измерителя силы, блок индикации, блок задания модулей, блок автоматизации, кнопочная станция, ограничитель хода, графопостроитель, блок питания, каркас, устройства соединителя, блок защиты, дисплей данных, датчик силы, измеритель относительного удлинения, пост модернизированной установки, блок управления. Облучение пленочных образцов велось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 2 МэВ в воздушной среде. Доза облучения была равна 5, 10 кГр для фторопласта и 50, 100 кГр для лавсана. Образцы пленок помещались на расстоянии 40 см от выходного окна ускорителя. Температура материала равнялась 23°C, а относительная влажность – 55 %.

### Результаты и их обсуждение

Были проведены экспериментальные исследования зависимости деформации от напряжения для политетрафторэтилена и полиэтилентерефталата. На рисунке 1 показана зависимость  $\epsilon$  от  $\sigma$  как для необлученного (кривая 1), так и для облученного дозой 5 кГр (кривая 2), 10 кГр (кривая 3) фторопласта. Из рисунка следует, что с ростом напряжения деформация сначала медленно увеличивается до  $\sigma \sim 18$  МПа, а затем резко растет по экспоненциальному закону [5]. После облучения дозами 5 и 10 кГр, образцы материала теряют пластичность и начинают рваться при меньшей деформации, чем до облучения [7]. При этом наблюдается существенное уменьшение относительного удлинения по сравнению с необлученным материалом.

Ранее в работах [5, 7] нами было показано, что представление результатов в виде зависимо-

сти напряжения от деформации является некорректным и фактически не имеет физического смысла, поскольку  $\sigma$  является аргументом, а  $\varepsilon$  – функцией. Необходимо рассматривать зависимость  $\varepsilon$  от  $\sigma$ , которая согласно [5] для наших материалов хорошо описывается экспоненциальной моделью:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_0}\right) - 1. \quad (1)$$

В (1)  $\sigma_0$  – это модуль прочности, т.е. значение напряжения, при котором параметр  $(\varepsilon/\varepsilon_0) + 1$  увеличивается в  $e$  раз;  $\sigma_1 = 0.5 \sigma_0$ . В интервале напряжений  $0 - \sigma_1$  зависимость  $\varepsilon$  от  $\sigma$  имеет вид линейной функции. Расчеты для кривой 1 дают  $\sigma_0 = 29$  МПа, для кривых 2 и 3 – 14 и 13 МПа соответственно. При этом с ростом дозы облучения как максимальное значение напряжения, при котором происходит разрыв материала, так и максимальная деформация существенно уменьшаются. Причем для  $D = 0$   $\sigma_{\max} = 32$  МПа,  $\varepsilon_{\max} = 240\%$ ; для  $D = 5$  кГр  $\sigma_{\max} = 17$  МПа,  $\varepsilon_{\max} = 100\%$ ; для  $D = 10$  кГр  $\sigma_{\max} = 15$  МПа,  $\varepsilon_{\max} = 70\%$ .

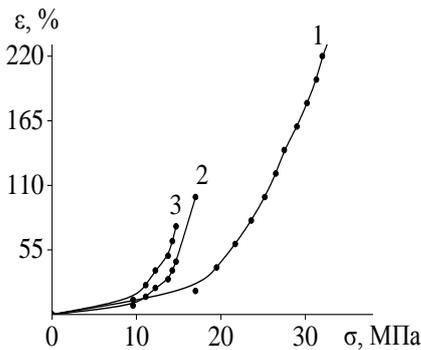


Рис. 1. Зависимость деформации от напряжения для необлученного и облученного политетрафторэтилена: 1 – необлученный образец; 2 – 5; 3 – 10 кГр; (точки); линии – расчет по формуле (1)

На рисунке 2 показана зависимость деформации от напряжения для необлученного и облученного лавсана. После облучения дозами 50 и 100 кГр пластичность материала меняется, и образцы начинают рваться при большем напряжении, чем до облучения. При этом наблюдается увеличение предела прочности по сравнению с необлученным материалом (рис. 2, кривые 3, 4).

В интервале напряжений 13-16 МПа электронное облучение приводит к существенному уменьшению деформации (до 80 %). Как следует из рисунка 2, экспериментальные кривые удовлетворительно описываются в рамках линейной модели [6]. При этом в интервале значений  $\sigma = 0 - 13$  МПа экспериментальные данные для необлученного и облученных образцов (кривая 1) совпадают.

Расчетные зависимости деформации от одноосного напряжения для лавсана описываются формулами:

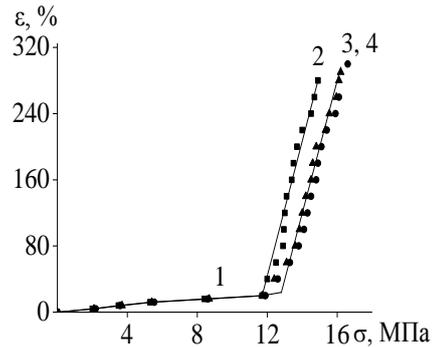


Рис. 2. Зависимость деформации от механического напряжения необлученного и облученного лавсана: 1 – необлученный образец; ■ – 50; ● – 100 кГр, ▲ – эксперимент; сплошные линии – расчет

$$\varepsilon = \alpha \sigma \quad (2)$$

для интервала напряжений  $0 - 13$  МПа,

$$\varepsilon = \sigma_1 + \alpha \gamma \quad (3)$$

для интервала  $12-16$  МПа.

Здесь  $\alpha$  и  $\gamma$  – тангенсы углов наклона. В диапазоне  $0 - 13$  МПа  $\alpha = 2.5$ . В интервале  $13-16$  МПа  $\gamma = 60$ ;  $\sigma_1 = 13$  МПа. Изменение угла наклона кривой в точке  $\sigma = 13$  МПа связано с переходом деформации из интервала распрямления наночастиц в область катастрофического разрушения материала. Уменьшение прочности вещества и увеличение относительного удлинения говорит о существенном влиянии радиационных дефектов на структуру и механические свойства лавсана и фторопласта. Относительное удлинение у обоих материалов падает после облучения в несколько раз. У фторопласта прочность уменьшается значительно, в отличие от полиэтилентерефталата. Распрямление цепей ярко выражено у лавсанового полимера. Сравнивая свойства фторопласта с лавсаном, можно сказать, что фторопласт является значительно чувствительней к облучению, чем лавсан. Полученные кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $\sigma$  как для необлученного, так и для облученного материала удовлетворительно описываются в рамках экспоненциальной и линейной моделей.

В результате проведения ряда экспериментов (рис. 3), было обнаружено, что фторопласт ведет себя по-разному на разных этапах нагревания. При приложении большого напряжения происходят разрушающие процессы нескольких стадиях: I. Выпрямление свободных полимерных цепей ( $23^\circ\text{C}$ ); II. Выпрямление связанных цепей ( $23-35^\circ\text{C}$ ); III. Катастрофическое разрушение ( $35-45^\circ\text{C}$ ); IV. Разрушение цепей с сильными связями ( $45-120^\circ\text{C}$ ) (рис. 3).

При приложении нагрузки и комнатной температуры происходит резкое удлинение исследуемых образцов. Причиной такого поведения материала является выпрямление макромолекул, которые представляют собой закрученные

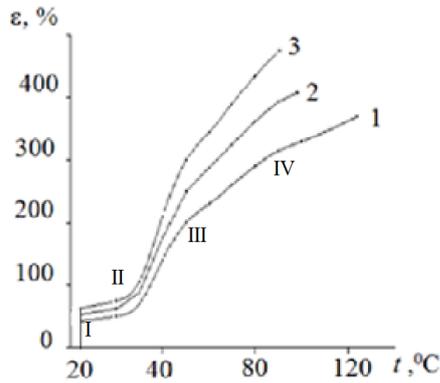


Рис. 3. Термомеханические кривые для политетрафторэтилена при различных постоянных нагрузках: 1 –  $\sigma = 9$ ; 2 –  $\sigma = 11$ ; 3 –  $\sigma = 13$  МПа

комплексы. Далее в интервале 23-35°C наблюдается небольшое увеличение относительного удлинения, что связано с выпрямлением жестких связанных цепей. В интервале 35-45°C происходит катастрофическое разрушение слабых цепей, в том числе, связанное с наличием фазовых переходов. При  $t > 40^\circ\text{C}$  кривая  $\varepsilon(t)$  имеет тенденцию постепенного выхода на насыщение. Это связано с разрывом жестких, более прочных цепей. Максимальная деформация при  $t = 85^\circ\text{C}$  и  $\sigma = 13$  МПа достигает ~ 500%.

### Заключение

Проведены комплексные исследования по воздействию напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию полимерных материалов (фторопласта и лавсана). Увеличение напряжения как для фторопласта, так и для лавсана ведет к возрастанию деформации. Причем в ПТФЭ во всем интервале напряжений идет монотонный рост деформации.

Облучение фторопласта приводит к заметному изменению деформационно-прочностных характеристик материала, проявляющиеся в уменьшении прочности материала. Уменьшение  $\sigma$  сопровождается уменьшением величины  $\varepsilon$ . Облучение образцов ПЭТ приводит к значительному улучшению пластичности и существенному увеличению деформации, что связано с деструкцией

всех цепей полимера. При этом прочность изменяется не очень сильно. Для фторопласта экспериментальные данные удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью, а для полиэтилентерефталата – линейной моделью.

Проведены экспериментальные исследования зависимости деформации от температуры при различных напряжениях в политетрафторэтилене. Наибольшая деформация составляет 500% при  $t = 85^\circ\text{C}$  и  $\sigma = 13$  МПа.

Радиационное и термическое воздействие на политетрафторэтилен приводит к потере пластичности, существенному уменьшению деформации полимера. При этом прочность практически уменьшается до нуля.

### Список литературы

1. Шевченко Т.В. К вопросу о свойствах, получении и применении сверхвысокомолекулярных флокулянтов в процессах обогащения угля // Техника и технология разработки месторождений полезных ископаемых: международный научно-технический сборник. Новокузнецк. 2003. Вып. 6. С. 209–216.
2. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрики и радиация: Кн. 5: Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005. 453 с.
3. Кричный В.И., Шувалов В. Ф., Гринберг О. Я., Лебедев Я. С. Кинетика и механизм процессов образования и модификации полимеров // Химическая физика. 1983. № 5. С. 621-627.
4. Golden J.H. The degradation of polytetrafluoroethylene by ionizing radiation // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 534-536.
5. Kupchishin A. I., Taipova B. G., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kiryashkin V.I., Fursa T.V. Catastrophic models of materials destruction // IOP Conf. Series: Material Science and Engineering. 2016. V. 110. P. 012037 (1-5).
6. Боос Э.Г. Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. Алматы: КазНПУ им. Абая, НИИHXТИМ КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. 388 с.
7. Kupchishin A.I., Taipova B.G., Kupchishin A.A., Kozhamkulov B.A. Study on the physical and mechanical properties of composites based on polyimide and polycarbonate. Mekhanika of compositnykh materialov. V. 51. № 1. 2015. P. 115-118.

## RESEARCH OF INFLUENCE OF TENSION, ELECTRONIC RADIATION AND TEMPERATURE ON DEFORMATION OF SHEET POLYMERIC MATERIALS

N.A. Voronova<sup>1)</sup>, A.I. Kupchishin<sup>1, 2)</sup>, M.N. Niyazov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Kazakh national pedagogical university of Abay, 13 Dostyk, Almaty, Kazakhstan

<sup>2)</sup>Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, anakupchishin@mail.ru

Complex researches on influence of tension, electronic radiation and temperature on deformation of sheet polymeric materials (fluoroplastic and lamsan) are conducted. On graphs of deformation ( $\varepsilon$ ) from the monoaxial tension ( $\sigma$ ) essential changes of behavior of material after radiation are found.

## УРОВНИ ОБОБЩЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ДИВАКАНСИЙ В КРЕМНИИ

Г.П. Гайдар, А.П. Долголенко  
Институт ядерных исследований НАН Украины,  
пр. Науки 47, 03680 Киев, Украина, [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)

Исследована подвижность электронов в высокоомном Si, выращенном методом бестигельной зонной плавки и методом Чохральского, после облучения быстрыми нейтронами реактора и последующего отжига при комнатной температуре. Предложена модель перестройки дивакансий в Si из конфигурации с большей дисторсией в конфигурацию с меньшей дисторсией, как результат миграции межузельных атомов из кластеров дефектов. Обоснована роль межузельных атомов кремния в гистерезисе температурной зависимости подвижности электронов и их участие как в конфигурационной перестройке дивакансий в кластерах дефектов, так и в образовании уровней обобщенных конфигураций.

### Введение

Быстрые нейтроны создают в Si кластеры дефектов наряду с точечными дефектами в проводящей матрице образцов. Перезарядка дефектов в кластерах приводит к дополнительному открытию областей пространственных зарядов кластеров дефектов. Это вызывает рост дрейфовых барьеров и уменьшение подвижности носителей заряда с понижением температуры.

В [1] теоретически обосновано представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженных состояниях в Si. Дивакансии ( $V_2$ ) являются доминирующими дефектами в кластерах и могут находиться в двух конфигурациях – с большей ( $Q_1$ ) и меньшей ( $Q_2$ ) дисторсиями. Экспериментально показано [2], что дивакансии могут перестраиваться путем конфигурационного перехода из состояния с большей дисторсией в состояние с меньшей и обратно, что приводит к изменению корреляционной энергии уровней.

Цель работы: на примерах измерения температурного поведения подвижности электронов в Si, выращенном разными методами, показать роль межузельных атомов ( $I_{Si}$ ) в конфигурационной перестройке дивакансий в кластерах дефектов и в образовании уровней обобщенных конфигураций.

### Основная часть

Исследованы образцы  $n$ -Si ( $n_0 = 5,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), выращенные методом Чохральского (Cz), и образцы  $n$ -Si ( $n_0 = 1,56 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), полученные методом бестигельной зонной плавки (FZ), после облучения флюенсами  $\Phi = (2,5-5,4) \cdot 10^{12}$  и  $(2,7-3,0) \cdot 10^{13} \text{ н}^\circ \text{см}^{-2}$  быстрых нейтронов реактора. Образцы  $n$ -Si измерялись после выдержки различное время при комнатной температуре с понижением и обратным повышением температуры на образце в процессе измерения.

На рис. 1–3 показаны температурные зависимости кинетических коэффициентов облученного  $n$ -Si после отжига при 292 К. В табл. 1 представлено энергетическое положение уровней  $V_2$  и их зарядовое состояние в Si в зависимости от атомной конфигурации. В табл. 2 приведены результаты расчетов концентрации и энергетического положения уровней в проводящей матрице  $n$ -Si (FZ) после облучения и отжига. В табл. 3 пока-

заны уровни обобщенных конфигураций  $V_2$  в Si. Расчет температурных зависимостей концентрации электронов в проводящей матрице облученного Si выполнено в рамках уточненной модели Госсика, согласно методике, изложенной в [3].

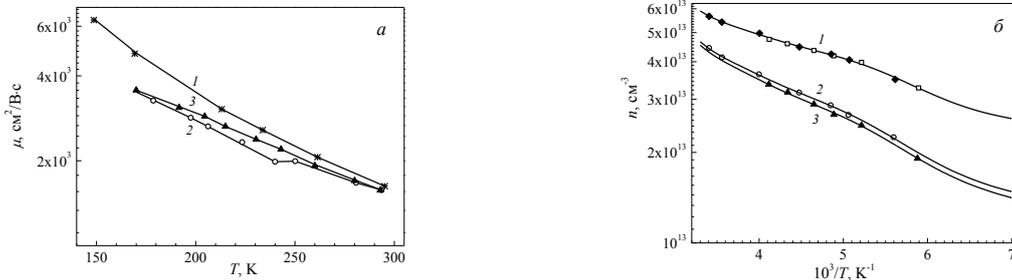
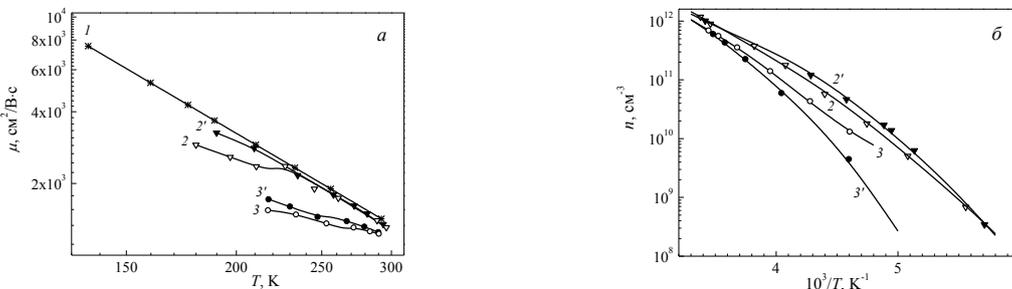
При понижении температуры электроны из зоны проводимости захватываются не только на отрицательные уровни  $V_2$ , но и на акцепторный уровень межузельного атома Si ( $E_c - 0,37 \text{ эВ}$ ). Поэтому энергия активации движения  $I_{Si}$  уменьшается и, преодолев барьер, атом перемещается из кластера. Деформация решетки вокруг  $V_2$  в кластере понижается, и они из конфигурации с большей дисторсией переходят в конфигурацию с меньшей дисторсией. Захват электронов на уровень дивакансии  $V_2^{-0}$  в  $Q_1$  или  $Q_2$  конфигурации определяется положением уровня Ферми. Если  $V_2$  в кластере в  $Q_1$  конфигурации, то положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости равно  $E_c - 0,5075 \text{ эВ}$  и  $E_c - 0,545 \text{ эВ}$  в  $Q_2$ -конфигурации. Поэтому, когда при понижении температуры  $V_2$  в кластере меняют конфигурацию, то электроны из зоны проводимости не могут захватиться на  $E_c - 0,42 \text{ эВ}$  уровень  $V_2$  в  $Q_2$  конфигурации. Тогда незахваченные электроны в проводящей матрице понижают дрейфовые барьеры, и подвижность электронов растет (рис. 1, а, кр. 2). При повышении температуры образца вероятность захвата электронов на отрицательный уровень  $V_2$  мала и кривая подвижности лежит выше (рис. 1, а, кр. 3). На рис. 1, б, как показали вычисления температурной зависимости концентрации носителей, кривые 2 и 3 отличаются только положением уровня Ферми на 0,02 эВ в среднестатистическом кластере дефектов. Тогда можно показать, что около 30 %  $V_2$  в конфигурации с большей дисторсией изменили свою конфигурацию при понижении температуры образца  $n$ -Si.

С увеличением  $\Phi$  большее количество  $V_2$  уже при более высокой температуре при измерении получают возможность конфигурационной перестройки. Происходит относительное понижение высоты дрейфовых барьеров и рост подвижности электронов (см. рис. 2, а и табл. 2).

Межузельные атомы Si увеличивают деформацию решетки около  $V_2$  в кластере. При выдержке образцов  $n$ -Si (Cz) при 292 К  $I_{Si}$  уже не уходит на стоки, в том числе и на поверхность образца,

Таблица 1. Энергетическое положение уровней дивакансии и их зарядовое состояние в кремнии в зависимости от атомной конфигурации, где  $E_H$  – корреляционная энергия (энергия Хаббарда)

Атомная конфигурация; симметрия	$E_c - E_a$ , эВ			$E_V + E_d$ , эВ		$E_H$ , эВ
	3-/2-	2-/-	-/0	0/0	0/+	
$Q_1$ ; $D_{3d}$	0.09	0.261	0.426	0.53	0.365	0.165
$Q_2$ ; $C_{2h}$	0.08	0.17	0.42	0.45	0.20	0.25

Рис. 1. Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) электронов в образцах  $n$ -Si (FZ) ( $n_0 = 1.56 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) до [кривая 1 (а)] и после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $\Phi = 3.0 \cdot 10^{13} \text{ н}^0\text{см}^{-2}$  и выдержки их при  $T = 292 \text{ К}$  в течение  $t = 5 \text{ ч}$ . Кривую 1 (б) получено со снижением и обратным повышением температуры после облучения. Кривые 2 измерены со снижением, кривые 3 – с обратным повышением температурыРис. 2. Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) электронов в высокоомных образцах  $n$ -Si (FZ) с  $n_0 = 6.5 \cdot 10^{12}$  и  $6.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  до (1) и после облучения флюенсами  $\Phi = 2.5 \cdot 10^{12}$  и  $2.8 \cdot 10^{12} \text{ н}^0\text{см}^{-2}$  соответственно и выдержки их при  $T = 292 \text{ К}$  в течение времени  $t$ , ч: 2 – 5; 2' – 24; 3 – 5; 3' – 72Таблица 2. Параметры расчета концентрации ( $N_d$ ) и энергетического положения уровней ( $E_a$ ) в проводящей матрице высокоомного  $n$ -Si (FZ) после облучения быстрыми нейтронами и изотермического отжига при  $292 \text{ К}$  в течение  $t$  ч

$\Phi \cdot 10^{-12}$ , $\text{н}^0\text{см}^{-2}$	$n_0 \cdot 10^{-12}$ , $\text{см}^{-3}$	$E_c - E_a$ , эВ	$N_d \cdot 10^{-12}$ , $\text{см}^{-3}$	$N_a \cdot 10^{-12}$ , $\text{см}^{-3}$	$t$ , ч
2.5	6.5	0.51	6.5	2.1	5
		0.455	4.4	4.2	
		0.37	0.2	0.22	
		0.51	6.5	3.5	
2.5	6.5	0.455	3.0	2.4	24
		0.37	0.6	0.67	
		0.51	6.1	3.8	
2.8	6.1	0.455	2.3	1.9	5
		0.425	0.4	0.355	
		0.51	6.1	3.5	
2.8	6.1	0.455	2.6	2.645	72

так как высокая концентрация кислорода препятствует этому [4], что приводит не только к модификации  $V_2$  межузельными атомами Si, но и к аннигиляции с ними. На рис. 3 видно, что с увеличением времени выдержки конфигурационная перестройка  $V_2$  происходит при более низкой температуре. Но при выдержке в течение 20 ч наблюдается сильное уменьшение подвижности электронов (рис. 3, кр. 3).

При понижении температуры  $V_2$  энергетически выгодно занимать более глубокую потенциальную яму, но при меньшей дисторсии решетки, чем

в  $Q_1$  конфигурации. Поэтому при захвате второго электрона на уровень  $V_2$   $E_c - 0.42 \text{ эВ}$  его энергия увеличится на  $E_H = 0.16 \text{ эВ}$ , так как дисторсия решетки еще не маленькая. В запрещенной зоне Si появится дважды отрицательный уровень  $E_c - 0.26 \text{ эВ}$  дивакансии. Если при этом дефект получает от фонона энергию  $\sim 0.09 \text{ эВ}$ , то экспериментально будет наблюдаться уровень  $V_2$   $E_c - 0.17 \text{ эВ}$  с медленной скоростью захвата электрона. Возможно, при этом дисторсия решетки около  $V_2$  понижается. Кроме того, при определенном положении уровня Ферми с равной вероятностью

электрон может быть захвачен как на уровень  $E_c - 0.26$  эВ, так и на уровень  $E_c - 0.17$  эВ в  $Q_1$  и  $Q_2$  конфигурациях соответственно. Тогда появляется обобщенный уровень  $V_2$   $E_c - 0.23$  эВ. Дивакансия передает фону энергию  $0.047$  эВ, если учесть энтальпию  $\sim 0.017$  эВ сечения захвата электрона на  $E_c - 0.23$  эВ уровень [5]. Таким образом, появление обобщенного уровня  $V_2$   $E_c -$

$0.23$  эВ энергетически выгодно. Предположим, что электрон захватывается на нейтральный уровень  $V_2$   $E_v + 0.45$  эВ в конфигурации со средней дисторсией, то энергия уровня увеличивается на  $E_H = 0.16$  эВ и появляется  $E_c - 0.51$  эВ отрицательно заряженный уровень обобщенных конфигураций дивакансии. Другие уровни обобщенных конфигураций  $V_2$  представлены в табл. 3.

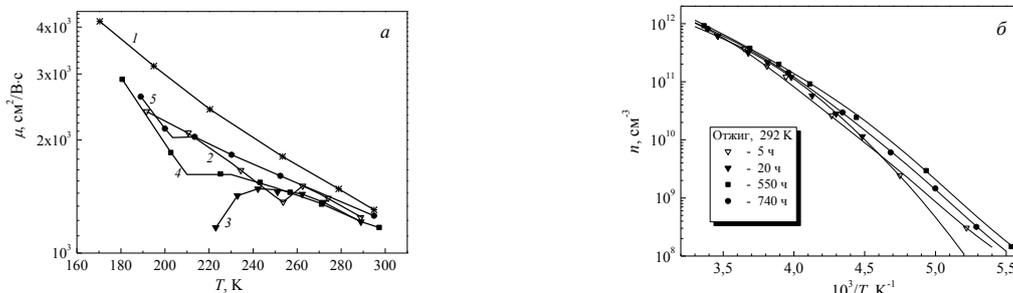


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) электронов в образцах  $n$ -Si (Cz) ( $n_0 = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) до (1) и после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $\Phi = 5.4 \cdot 10^{12} \text{ n}^0\text{cm}^{-2}$  и выдержки их при 292 К в течение времени  $t$ , ч: 2 – 5; 3 – 20; 4 – 550; 5 – 740

Таблица 3. Уровни обобщенных конфигураций дивакансий в кремнии

Атомная конфигурация	Зарядовое состояние дивакансии			
$Q_1 \leftrightarrow Q_2$	2-/-	-/0	0/0	0/+
эВ	$E_c - 0.26$	$E_c - 0.51$	$E_v + 0.36$	$E_v + 0.11$

### Заключение

Предложена модель поведения  $I_{Si}$  в кластерах дефектов, которая объясняет температурную зависимость подвижности электронов при измерении эффекта Холла с понижением и обратным повышением температуры образцов Si, выращенных различными методами. Модель основывается на уменьшении энергии миграции  $I_{Si}$  при захвате электрона на акцепторный уровень  $E_c - 0.37$  эВ межузельного атома Si. Показано, что  $\sim 30\%$  дивакансий в конфигурации с большей дисторсией изменили свою конфигурацию при понижении температуры образца  $n$ -Si (FZ). Предложено объяснение, почему уровень  $E_c - 0.51$  эВ следует приписать  $V_2$  и энергетически выгодным

является образование обобщенного уровня  $E_c - 0.23$  эВ дивакансии в Si.

### Список литературы

1. Моливер С.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 3. С. 404-410.
2. Долголенко А.П. // ВАНТ. 2012. № 5 (81). С. 13-20.
3. Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Litovchenko A.P., Varentsov M.D., Lastovetsky V.F., Gaidar G.P. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2004. V. 7. № 1. P. 8-15.
4. Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Долголенко А.П., Литовченко П.Г. // Ядерна фізика та енергетика. 2006. Т. 7. № 1 (17). С. 60-66.
5. Brotherton S.D., Bradley P. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 8. P. 5720-5732.

## LEVELS OF THE GENERALIZED CONFIGURATIONS OF DIVACANCIES IN SILICON

G.P. Gaidar, A.P. Dolgolenko  
 Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,  
 47 Nauky ave., 03680 Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The behaviour of the mobility of electrons was described at their diffuse movement in the high-resistivity silicon, grown by the methods of floating zone melting and Czochralski, after irradiation with fast neutrons of reactor and subsequent annealing at room temperature. The temperature dependence of the electron concentration in the silicon samples was calculated in the frame of the improved model of defect clusters. The energy levels of radiation defects in the conductive matrix of  $n$ -Si were defined. The role of interstitial silicon atoms in the hysteresis of the temperature dependence of the electron mobility and their participation both in the configurational realignment of divacancies in the defects clusters, and in the formation of the levels of generalized configurations was substantiated. The model of the realignment of divacancies in silicon from the configuration with greater distortion into the configuration with lesser distortion as a result of migration of interstitial atoms from the defect clusters was proposed.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Г.А. Гусаков<sup>1)</sup>, Л.П. Рогинец<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Савченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, gga68@rambler.ru

<sup>2)</sup>ГНУ "ОИЭЯИ-Сосны" НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Проведены исследования процессов образования радиационных дефектов в монокристаллах синтетического алмаза при облучении электронами с энергией 6 МэВ и последующей термической обработке в вакууме в интервале температур от 450 до 1700°C. Установлено, что наличие в кристалле примеси азота в форме С-дефектов оказывает стабилизирующее воздействие на азот-вакансионные комплексы в алмазе.

### Введение

Исследование процессов образования радиационных дефектов в алмазе имеет фундаментальное значение для дальнейшего расширения сфер практического использования алмазов в качестве материала электронной техники. Актуальность этих исследований возросла в последнее время в связи с перспективами создания квантового процессора на дефекте N-V в алмазе и разработка на его основе квантового компьютера, линий связи с квантовым протоколом безопасности [1]. Кроме того, эта информация важна для анализа работы датчиков ионизирующих излучений на алмазе, при отработке технологии ионной имплантации в алмаз с целью придания ему полупроводниковых свойств, а также при решении задачи направленного изменения цвета алмаза.

### Методика эксперимента

В данной работе использовались монокристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента [2] в системе металла-катализатора Ni-Fe-C и Fe-Al-C. Исходные кристаллы алмаза относились к типу Ib, т.е. содержали примесь азота преимущественно в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефекты). Содержание С-дефектов для исследованных образцов варьировалось в диапазоне от 1 до 160 ppm (от  $1.8 \cdot 10^{17}$  до  $2.8 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>).

Облучение электронами с энергией 6 МэВ производилось на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10 (ИРФХП НАНБ). Интенсивность облучения составляла  $\sim 2.7 \cdot 10^{13}$  эл·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Доза облучения для всех образцов составляла  $1 \cdot 10^{18}$  эл·см<sup>-2</sup>. Температура образцов в процессе облучения не превышала 150°C. Термообработка облученных кристаллов производилась в вакууме ( $10^{-2}$  Па) в температурном интервале от 450 до 1700°C в течение 1 ч. Дефектно-примесный состав кристаллов алмаза контролировался при помощи методов поглощения света в диапазоне длин волн 0.2-25 мкм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены разностные спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне для облученных образцов с различным содержанием азота. Данные спектры получены путем вычитания

спектра исходного образца из спектра облученного кристалла и отражают изменения, произошедшие в образце при радиационной обработке.

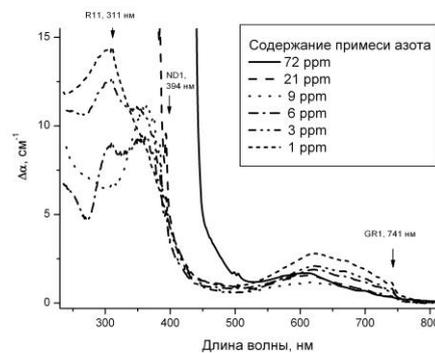


Рис. 1. Изменение поглощения в УФ- и видимом диапазоне в результате облучения образцов синтетического алмаза с различным содержанием азота

В спектре образца с содержанием азота 72 ppm в результате облучения появляется широкая бесструктурная полоса с максимумом вблизи 620 нм. Данная полоса характерна для облученных кристаллов с высоким содержанием С-дефектов. Кроме этого, значительно усиливается поглощение в области  $\lambda \leq 500$  нм. Для образца с содержанием примеси азота 21 ppm на фоне полосы 620 нм проявляется пик поглощения 741 нм, принадлежащий дефекту GR1 (нейтральная вакансия [3]). В коротковолновой области проявляется линия 394 нм, связанная с дефектом ND1 (отрицательно заряженная вакансия [3]). При дальнейшем снижении содержания примеси азота полоса поглощения 620 нм полностью исчезает. Кроме систем GR1 и ND1 в спектрах появляется полоса с максимумом порядка 300 нм, на длинноволновом плече которой видна узкая линия 311 нм. Линия 311 нм соответствует дефекту R11 [3]. Считается, что этот дефект относится к междуузельному типу. Полоса с максимумом 300 нм характерна для кристаллов алмаза, облученных нейтронами и легкими ионами [4]. Природа этой полосы до сих пор не ясна. Следует отметить, что при уменьшении содержания в кристаллах примеси азота наблюдается снижение интенсивности поглощения в системе ND1, при этом интенсивность поглощения в системе GR1 увели-

чивается. Увеличивается также интенсивность поглощения в полосе 300 нм. Для кристалла с содержанием азота  $\leq 3$  ppm эта полоса доминирует в спектре.

Большинство облученных кристаллов было отожжено при  $T = 800^\circ\text{C}$ . Изменения, произошедшие в спектрах образцов в результате данной радиационно-термической обработки, приведены на рис. 2.

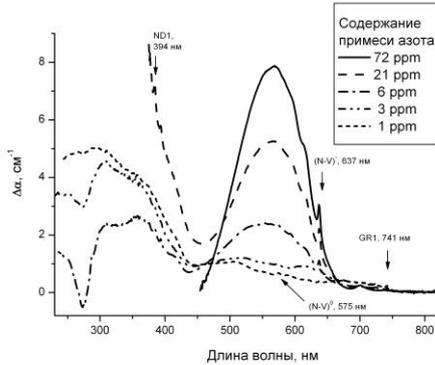


Рис. 2. Изменение поглощения в УФ- и видимом диапазоне образцов синтетического алмаза с различным содержанием азота в результате облучения ускоренными электронами и отжига при  $T = 800^\circ\text{C}$

Наблюдается полное исчезновение полосы 620 нм. Существенно снижается поглощение в системах GR1 и ND1, но эти дефекты продолжают отчетливо проявляться в спектрах образцов. В спектрах кристаллов с содержанием азота  $\geq 6$  ppm доминирует широкая полоса в диапазоне 450-680 нм с узкой бесфонной линией 637 нм, которая соответствует комплексу  $N-V^+$  [3]. Интенсивность поглощения в системе 637 нм снижается с уменьшением содержания примеси азота в кристаллах. При содержании азота менее 7 ppm в спектрах проявляется поглощение в системе 575 нм, которая соответствует комплексу  $N-V^0$  [2]. Дальнейшее уменьшение содержания азота приводит к увеличению доли нейтральных дефектов при общем снижении поглощения, связанного с азот-вакансионными комплексами. Отжиг при  $T = 800^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению дефекта R11. Интенсивность поглощения в полосе 300 нм несколько снижается, но для кристаллов с низким содержанием азота (менее 7 ppm) эта полоса продолжает доминировать в спектре.

На основании результатов описанного выше эксперимента по радиационно-термической обработке монокристаллов синтетического алмаза была получена зависимость интенсивности поглощения, связанного с дефектом  $N-V^+$ , от содержания в исходных образцах примеси азота в форме C-дефекта (рис. 3). Видно, что экспериментальные результаты хорошо описываются экспоненциальной функцией. Отсюда следует, что процесс образования азот-вакансионных комплексов в алмазе может быть описан кинетическим уравнением первого порядка.

Для набора образцов содержанием примеси азота 160, 9 и 1.5 ppm были проведены исследования влияния температуры вакуумного отжига на трансформацию первичных радиационных

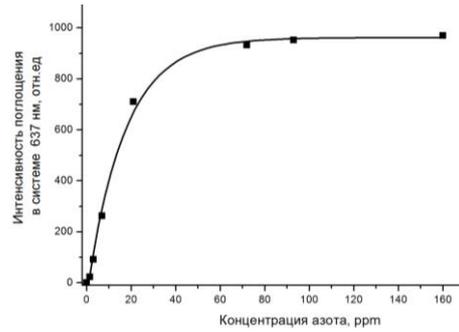
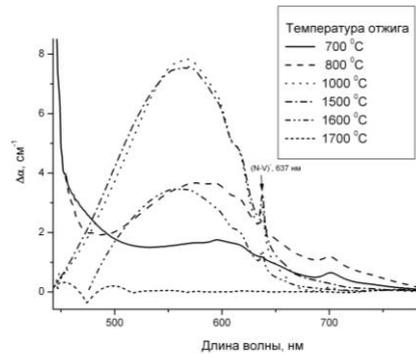
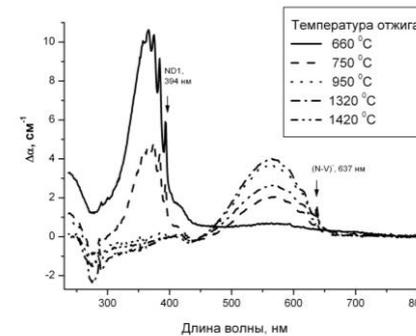


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения, связанного с дефектом  $N-V^+$ , от содержания в исходных кристаллах примеси азота в форме C-дефекта: (■) – экспериментальные точки; (—) – экспоненциальная аппроксимация результатов

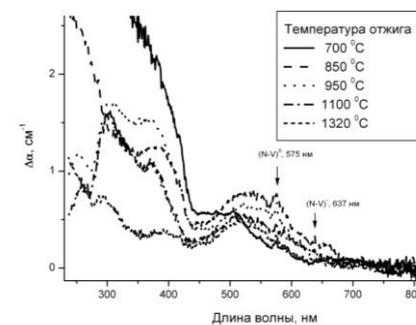
дефектов. Полученные результаты приведены на рисунках 4 и 5. Для образца с содержанием примеси азота 160 ppm (рис. 4а) образование азот-вакансионных комплексов начинается при температуре отжига  $T > 700^\circ\text{C}$ .



а



б



в

Рис. 4. Изменение поглощения в УФ- и видимом диапазоне в результате облучения ускоренными электронами и вакуумного отжига при различных температурах образцов синтетического алмаза с содержанием азота 160 (а), 9 ppm (б) и 15 ppm (в)

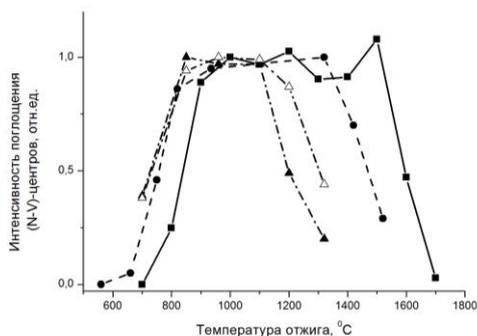


Рис. 5. Зависимость интенсивности поглощения, связанного с азот-вакансионными центрами, от температуры вакуумного отжига для облученных ускоренными электронами образцов синтетического алмаза с различным содержанием азота: (■) –  $N_C = 160$  ppm, система 637 нм; (●) –  $N_C = 9$  ppm, система 637 нм; (▲) –  $N_C = 1.5$  ppm, система 637 нм; (Δ) –  $N_C = 1.5$  ppm, система 575 нм

Причем происходит преимущественно образование дефектов N-V<sup>-</sup>. Максимум концентрации азот-вакансионных комплексов достигается в температурном интервале от 900 до 1000°C. Затем, вплоть до  $T = 1500^\circ\text{C}$  интенсивность поглощения в системе 637 нм практически не изменяется. При более высоких температурах начинается отжиг дефектов N-V<sup>-</sup>. Полное исчезновение поглощения в системе 637 нм наблюдается при  $T = 1700^\circ\text{C}$ .

Для образца с содержанием примеси азота 9 ppm (рис. 4б) картина изменения содержания в кристалле азот-вакансионных комплексов, в целом, схожа с предыдущим случаем. Однако поглощение в системе 637 нм начинает проявляться несколько раньше (при  $T \geq 660^\circ\text{C}$ ) и достигает максимума при  $T = 950^\circ\text{C}$ . Рост поглощения в системе 637 нм хорошо согласуется со снижением интенсивности полос, связанных с дефектами вакансионного типа. Отжиг дефектов N-V<sup>-</sup> для этого образца начинался при  $T \geq 1400^\circ\text{C}$ .

Для образца с содержанием примеси азота 1.5 ppm (рис. 4в) в результате радиационно-термической обработки образуются как дефекты N-V<sup>-</sup>, так и дефекты N-V<sup>0</sup>. Оба комплекса начинают проявляться в спектрах поглощения при  $T \geq 650^\circ\text{C}$ . Максимум концентрации достигается в температурном интервале 850 – 950°C. Отжиг дефектов N-V<sup>-</sup> для этого образца начинался при  $T > 1100^\circ\text{C}$ . Для дефектов N-V<sup>0</sup> температура начала отжига на 50 – 70°C выше.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что температура начала отжига

азот-вакансионных комплексов в алмазе сильно зависит от концентрации в кристалле примеси азота в форме C-дефектов. Очевидно, что C-дефекты оказывают стабилизирующее воздействие на азот-вакансионные комплексы.

Особый интерес представляет поведение полосы 300 нм. Для образца с содержанием примеси азота 9 ppm поглощение в полосе 300 нм полностью исчезает в результате отжига при  $T = 950^\circ\text{C}$ , а для образца с содержанием примеси азота 1.5 ppm эта полоса сохраняется вплоть до  $T = 1350^\circ\text{C}$  (рис. 3б). Выше также отмечалось, что в облученных кристаллах интенсивность полосы 300 нм увеличивается при уменьшении содержания в них примеси азота. Таким образом, наличие в кристаллах примеси азота в форме C-дефекта препятствует образованию радиационных дефектов, ответственных за полосу поглощения 300 нм, и существенно снижает их термическую стабильность.

### Закключение

В результате проведенных экспериментов по радиационно-термической обработке монокристаллов синтетического алмаза установлено, что примесь азота в форме C-дефектов оказывает существенное влияние на процессы дефектообразования в алмазе. Показано, что эффективность образования дефектов N-V<sup>-</sup> пропорциональна содержанию в исходном кристалле C-дефектов. Процесс может быть описан кинетическим уравнением первого порядка. C-дефекты оказывают стабилизирующее воздействие на азот-вакансионные комплексы в алмазе, в результате чего температура начала отжига дефектов N-V<sup>-</sup> увеличивается от 1100 до 1500°C с ростом концентрации примеси азота от 1.5 до 160 ppm. Примесь азота в форме C-дефекта также препятствует образованию радиационных дефектов, ответственных за полосу поглощения 300 нм, и существенно снижает их термическую стабильность.

### Список литературы

1. Gurudev M.V., Dutt L. Childress et al. // Science. 2007. V. 316. P. 1312.
2. Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1221.
3. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001.
4. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1585.

## REGULARITIES OF FORMATION AND THERMAL STABILITY OF RADIATION DEFECTS IN SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS.

G.A. Gusakov<sup>1</sup>, L.P. Roginets<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus

<sup>2</sup>The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

The studies of the formation of radiation defects in single crystals of synthetic diamond under irradiation with 6 MeV electrons and subsequent heat treatment in vacuum in the temperature range from 450 to 1700 are carried out. It is established that the presence of nitrogen impurity in the form of C-defects in the crystal has a stabilizing effect on nitrogen-vacancy complexes in diamond.

## ПЕРЕСТРОЙКА ДИВАКАНСИИ $V_2$ (-/0) ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований НАН Украины,  
пр. Науки 47, 03680 Киев, Украина, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Описана температурная зависимость концентрации электронов в облученных  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  кристаллах n-типа кремния, связанная с перезарядкой отрицательно заряженной дивакансии в процессе ее конфигурационной перестройки из одной конфигурации с большей дисторсией в конфигурацию с меньшей дисторсией. Обнаружено, что ультразвуковая обработка облученных  $\gamma$ -квантами образцов n-Si уменьшает вероятность конфигурационной перестройки дивакансии из одной конфигурации с большей дисторсией в конфигурацию с меньшей дисторсией.

### Введение

Дивакансия, благодаря фундаментальным своим характеристикам [1], наиболее интенсивно изучалась в кремнии как экспериментально - облучением ядерными частицами, так и теоретически. В работе [2] определено, что при повышенных температурах для  $V_2^+$  при 110 К и для  $V_2^-$  при 70 К скорость электронных прыжков между членами триплетных эквивалентных JT направлений дисторсии такая высокая, что дисторсия каждой конфигурации является динамично "усредненной", а эффективная симметрия увеличивается до  $D_{3d}$ . Авторы [3], обосновав теоретически, высказали возможность принципиально иметь оба  $V_2^{2-}$  ( $D_{3d}$ ) и  $V_2^{2-}$  ( $C_{2h}$ ) дефектные состояния в n-Si, облученного энергетическими частицами. При этом фонона - ассистлируемые переходы могут иметь место между этими двумя состояниями. Обнаружено влияние ультразвука на электрическую активность радиационных дефектов в кристаллах n-Si [4]. Моливер С.С. [5] ввел представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и в заряженном состоянии и теоретически показал, что в кремнии дивакансия может находиться в конфигурации с большей и с меньшей дисторсией. Это позволило в работе [6] обосновать энергетические уровни дивакансии во второй конфигурации с меньшей Jahn-Teller дисторсией. В кремнии и германии рассмотрены эксперименты, которые можно объяснить как конфигурационные переходы дивакансии с большей дисторсии в меньшую [7]. Приведены значения энергетических уровней дивакансии в кремнии и германии в разных конфигурациях [8].

Цель работы — описать температурную зависимость концентрации носителей, связанную с перезарядкой в n-Si отрицательно заряженной дивакансии в процессе конфигурационного перехода из одной конфигурации в другую до и после воздействия ультразвука.

### Статистика заполнения акцепторных состояний дивакансии в n-Si

Рассмотрим n-типа Si полупроводник, легированный атомами фосфора, с концентрацией  $N_d$  в области от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Пусть имеются точечные дефекты акцепторного типа с концентрацией  $N_a < N_d$ . Будем n-Si считать невырожденным и некомпенсированным ( $N_d < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). Тогда будем иметь при повышении температуры образца

кремния от 77 К некоторую концентрацию электронов  $n(T)$  в зоне проводимости за счет теплового возбуждения электронов с уровней  $E_a$  в n-Si. Дивакансия является многозарядным радиационным дефектом, который может находиться в конфигурации ( $Q_1$ ) с большей дисторсией в кремнии с корреляционной энергией 0.165 эВ и в конфигурации ( $Q_2$ ) с меньшей дисторсией с корреляционной энергией 0.25 эВ [6]. Представим, что дивакансии в n-Si являются основными радиационными дефектами с акцепторными уровнями в запрещенной зоне в первой конфигурации  $E_c - 0.426$  эВ и  $E_c - 0.261$  эВ и  $E_c - 0.42$  эВ и  $E_c - 0.17$  эВ во второй конфигурации. В зависимости от температуры они могут находиться в отрицательно заряженном или нейтральном состоянии.

Из условия электронейтральности [9] получим температурную зависимость концентрации электронов в образце n-Si:

$$n_i(T, E_a) = \frac{1}{2} (N_d - N_a - n_{11}(E_a)) \left( \sqrt{1 + \frac{4N_d n_{11}(E_a)}{(N_d - N_a - n_{11}(E_a))^2}} + 1 \right)$$

$$n_{11}(E_a) = g N_c(T) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $g = 2$  – фактор вырождения акцепторного уровня в n-Si;  $N_a$  – концентрация акцепторных дефектов;  $n_{11}(E_a)$  – концентрация электронов в зоне проводимости n-Si, когда уровень Ферми совпадает с уровнем  $E_a$  в проводящей матрице,  $N_d$  – концентрация доноров в образце.

В зависимости от энергетического положения уровней дивакансии в запрещенной зоне кремния их перезарядка в зависимости от температуры образца лежит в различных областях температурной шкалы. Тогда предположим, что в случае отсутствия статистического взаимодействия между уровнями радиационных дефектов концентрацию носителей в проводящей матрице n-Si можно определить, если вычислить суммарную концентрацию электронов  $\sum_i n_i(T, E_i)$ , которые

будут поставляться в зону проводимости при ионизации акцепторных уровней:

$$n(T) = \sum_i n_i(T, E_i) - N_d^i,$$

$$N_d^i = n_0 - N_a \quad (2)$$

где  $i = 2$  - два акцепторных уровня дефектов присутствуют в проводящей матрице;  $n_0$  - начальная концентрация электронов в n-Si;  $N_{a-}$  концентрация первого глубокого акцепторного уровня. При увеличении концентрации акцепторных уровней дефектов ( $i > 2$ ) надо вычитать в уравнении (2) каждый раз концентрацию свободных доноров ( $N_d$ ) при добавлении нового акцепторного дефекта (1).

### Результаты математических вычислений

Моливер С.С. [5] теоретически показал, что в кремнии дивакансия может находиться в конфигурации с большей и с меньшей дисторсией. Экспериментально доказано [6], что дивакансии из атомной конфигурации в состоянии ( $Q_1$ ) с большей дисторсией могут перестраиваться в конфигурацию с меньшей дисторсией ( $Q_2$ ).

Предположим, что в результате облучения в образцы кремния n - типа вводятся одни дивакансии. Уровни различных зарядовых состояний дивакансии в кремнии в зависимости от конфигурации  $Q_1$  и  $Q_2$  представлены в [6].

Пусть  $N_1$  - концентрация дивакансий в конфигурации ( $Q_1$ ) с большей дисторсией и энергетическим положением в запрещенной зоне кремния относительно зоны проводимости ( $E_1$ ), и  $N_2$  - концентрация дивакансий в конфигурации ( $Q_2$ ) с меньшей дисторсией и энергетическим положением в запрещенной зоне кремния относительно зоны проводимости ( $E_2$ ). Считаем, что  $E_1 < E_2$ . Даже при комнатной температуре существует принципиальная возможность существования этим двум дефектным состояниям дивакансии [3]. В n-Si, облученном  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , рассмотрим дивакансии ( $V_2^{+0}$ ). Из таблицы 2 [6] видно, что энергетические положения дивакансий в запрещенной зоне n-Si в конфигурации  $Q_1$  и  $Q_2$  близки, и экспериментально должен наблюдаться обобщенный уровень с концентрацией ( $N_1+N_2$ ), в отсутствии конфигурационных переходов.

При температурах, при которых обычно проводятся измерения, время переориентации дивакансии [1] в n-Si значительно меньше времени перезарядки дефекта. Поэтому при понижении температуры дивакансия из конфигурации ( $Q_1$ ), еще не захватив электрон на уровень  $E_1$ , уже конвертировалась во вторую конфигурацию ( $Q_2$ ), увеличив концентрацию дивакансий с уровнем  $E_2$ . Тогда концентрация дивакансий в состоянии ( $Q_2$ ) в n-Si равна:

$$N_v = N_2 + n_1(T, E_2). \quad (3)$$

Изменение в уравнении (1) концентрации дивакансий в состоянии ( $Q_1$ ) в n-Si можно учесть:

$$N_v = N_1 - n_1(T, E_1). \quad (4)$$

Функция  $n_1(T, E_i)$  определяется уравнением (1) с  $N_d \leq N_a$ . Скорость конфигурационного перехода дивакансии ( $dn_1(T, E_i)/dT$ ) изменяет скорость и интервал перезарядки акцепторных уровней дивакансии, смещая его, согласно (3), в область комнатных температур и, согласно уравнению (4), в область температуры 77 К.

В экспериментальной работе [4] из температурной зависимости концентрации электронов в n-Si ( $F_z$ ), облученном  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  определена концентрация  $N = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} V_2^{-/0}$  с уровнем  $E_c - 0.424 \text{ эВ}$ , а после ультразвуковой (УЗО) обработки ее концентрация  $N_1 = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  возросла. Естественно предположить, что в работе [4] наблюдался обобщенный уровень дивакансии  $V_2^{+0}$ . Предположим, что в образец кремния были введены дивакансии в конфигурации с большей дисторсией  $E_c - 0.426 \text{ эВ}$  и с меньшей дисторсией  $E_c - 0.42 \text{ эВ}$  с равными концентрациями  $N$ . В случае перехода дивакансии из конфигурации  $Q_1$  в конфигурацию  $Q_2$  полностью (1/1), без захвата электрона из зоны проводимости, наблюдается обобщенный уровень дивакансии  $V_2^{+0}$  с концентрацией  $N = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 1а). Если частично (1/0.7), то наблюдается обобщенный уровень дивакансии  $V_2^{+0}$  с концентрацией  $N_1 = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 1б). Результаты вычислений обобщенного уровня отрицательно заряженной дивакансии  $V_2^{-/0}$  в образце n-Si, облученном  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , до и сразу после ультразвуковой (УЗО) обработки представлены в таблице 1.

Таким образом, после ультразвуковой (УЗО) обработки частичный переход нейтральной дивакансии из конфигурации  $Q_1 \rightarrow Q_2$  привел к увеличению концентрации обобщенного уровня  $V_2^{-/0}$ .

Как можно видеть на рис. 1а, кр. 1, наблюдается всплеск концентрации электронов в проводящей матрице n-Si ( $F_z$ ) при полной конверсии  $V_2(D_{3d})$  из  $Q_1$  в  $Q_2$  конверсию. Такой всплеск наблюдался в p-Si ( $F_z$ ), облученном быстрыми нейтронами реактора [6, 7], свидетельствуя о переходе  $V_2^{+0}$  из конфигурации с большей дисторсией в меньшую дисторсию. Конверсия дивакансий происходила после захвата дырки на уровень  $E_v + 0.365 \text{ эВ}$ .

Таблица 1. Параметры расчета концентрации электронов в зоне проводимости в n-Si( $F_z$ ) ( $n_0 = 4.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) при наличии акцепторных уровней дивакансии  $V_2^{-/0}$  в первой и во второй конфигурации в отношении 1,0 и обобщенного уровня  $E_c - 0.424 \text{ эВ}$  дивакансии в образце до и после ультразвуковой (УЗО) обработки

	$N_d \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$N_a \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$\delta n_a \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$\delta n_d \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$E_c - E_a, \text{ эВ}$	Отношение концентраций
	6.1	1.3	-1.3	-1.3	0.426	$N_a^{(0.426/0.42)} = 1.0$
$\gamma - ^{60}\text{Co}$	4.8	1.3	+1.3		0.42	$\delta n_a / N_a = 1.0$
	4.8	1.3			0.424	
	5.7	1.3	-0.9	-0.9	0.426	
$\gamma - ^{60}\text{Co}$	4.4	1.3	+0.9		0.42	$N_a^{(0.426/0.42)} = 1.0$
УЗО	4.8	1.7			0.424	$\delta n_a / N_a = 0.7$

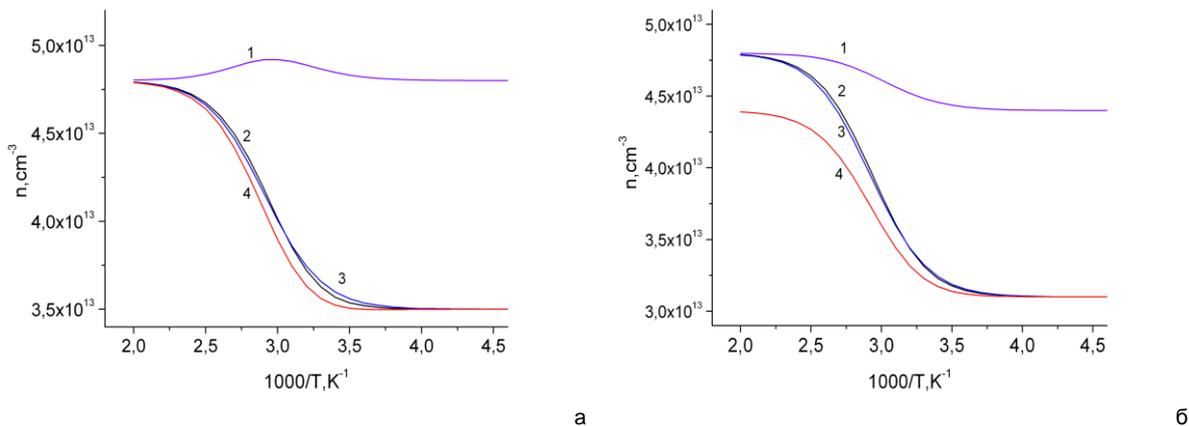


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации электронов в n-Si ( $n_0=4.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) при наличии акцепторных уровней дивакансии в n-Si (Fz): 1 -  $E_c-0.426 \text{ эВ}$ ; 2 -  $E_c-0.426 \text{ эВ}$  и  $E_c-0.42 \text{ эВ}$  дивакансии в  $Q_1$  и  $Q_2$  конфигурации; 3 - обобщенного  $E_c-0.424 \text{ эВ}$  уровня  $V_2^{-/0}$ ; 4 -  $E_c-0.42 \text{ эВ}$ . Вероятность конфигурационного перехода ( $\Delta n_a / N_a$ ) дивакансии из первой конфигурации во вторую: а – 1,0; б – 0,7 (УЗО)

В n-Si (Fz) этот всплеск концентрации электронов в образце можно связать с высокой скоростью перехода из  $Q_1$  в  $Q_2$  конфигурацию по сравнению со скоростью захвата электрона на нейтральный уровень  $E_c-0.261 \text{ эВ}$ .

### Заключение

Ультразвуковое воздействие на  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$  - облученные образцы n-Si(Fz) временно увеличило концентрации дивакансий с обобщенными уровнями  $E_c-0.424 \text{ эВ}$   $V_2^{-/0}$ .

### Список литературы

1. Watkins G.D., Corbett J.W. Defects in irradiated silicon: Electron paramagnetic resonance of divacancy // Phys. Rev. 1965. V. 138. № 2A. P. 543-544; 555-560.
2. Sieverts E.G., Muller S.H. and Ammerlaan C.A.J. Divacancy in silicon: hyperfine interaction from electron-nuclear double-resonance measurements II // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 12. P. 6834-6848.
3. Lindelfelt U., Yong-Liang Wang. First- and second-nearest-neighbor divacancies in silicon: Origin and order-

ing of gap levels // Phys. Rev. B. 1988-II. V. 38. № 6. P. 4107-4112.

4. Olikh Ya.M., Timochko N.D. and Dolgolenko A.P. Acoustic-wave-stimulated transformations of radiation defects in  $\gamma$  irradiated n-type silicon crystals // Technical Physics Letters. 2006. V. 32. № 7. P. 586-589.
5. Моливер С.С. Метод открытой оболочки для электронной структуры дивакансии кремния // ФТТ. 999. Т. 41. №3. С. 404-410.
6. Долголенко А.П. Электронные уровни конфигураций дивакансий в кремнии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2012. Т. 5(81). С. 13-20.
7. Долголенко А.П. Конфигурационные переходы дивакансий в кремнии и германии // Ядерная физика та енергетика. 2013. Т. 14, № 2. С. 163-171.
8. Долголенко А.П. Электронные уровни конфигураций дивакансий в германии // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (87). 2013. №5. С. 37-42.
9. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Изд-во «Наука», 1977. С. 672.

## DIVACANCIES RESTRUCTURING $V_2^{-/0}$ UNDER THE INFLUENCE ULTRASOUND

A.P. Dolgolenko

Institute for nuclear research of NAS of Ukraine,  
47 Nauky ave., 03680 Kyiv, Ukraine, odolgolenko@kinr.kiev.ua

The temperature dependence of the electron density in the crystals of n-type silicon irradiated  $\gamma$  - rays  $^{60}\text{Co}$  associated with negatively charged divacancy in the process of restructuring of a configuration with more distortion in the configuration with less distortion described. In  $\gamma$  - rays irradiated samples n-Si the speed of adjustment divacancy from configuration with more distortion in the configuration with less distortion is determined as a function of energy and its recharge temperature. Ultrasonic treatment of n-type silicon crystals irradiated  $\gamma$  - rays  $^{60}\text{Co}$  reduces the likelihood of divacancies configuration adjustment from one configuration with a greater distortion in configuration with less distortion was found.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

И.Г. Дьячкова<sup>1)</sup>, Е.Г. Новоселова<sup>1)</sup>, И.С. Смирнов<sup>1, 2)</sup>, И.С. Монахов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН,  
Ленинский проспект 59, 119333 Москва, Россия, sig74@mail.ru

<sup>2)</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Россия, ismirnov@hse.ru

Недавние исследования показали перспективность облучения кремния легкими ионами (водорода, гелия) для формирования так называемых "нарушенных" слоев и областей. Уникальной особенностью этих слоев является наличие в них структурных дефектов, созданных путем ионной имплантации водорода и последующей термической обработкой. Формирование областей, насыщенных дефектами разного рода (например, кластеры точечных дефектов, микропоры, газовые пузыри, наполненные водородом), становится возможным и зависит от условий имплантации, температуры и времени постимплантационного отжига.

Исследование дефектов, образующихся при имплантации, позволит расширить возможности метода ионной имплантации для развития новых технологий и контроля характеристик приборов микроэлектроники. Сведения о структуре ионно-имплантированных образцов позволят подбирать дозы, энергии и условия ионной имплантации, необходимые для оптимизации свойств нарушенных слоев для конкретных практических приложений.

### Введение

Дефекты, образующиеся в процессе ионной имплантации, формируют на поверхности кристалла нарушенный слой с измененным параметром кристаллической решетки, что приводит к макроизгибу пластин кремния. В работе рассмотрено влияние механических напряжений разных знаков на процессы радиационного дефектообразования в кристаллическом кремнии, а также проведен расчет напряженно-деформированного состояния тонкой круговой пластинки, поверхностный слой которой подвергается физическому воздействию.

### Предварительные результаты

В работе для оценки распределения имплантированной примеси и радиационных дефектов в кремнии по методу Монте-Карло с помощью программы TRIM были рассчитаны концентрационные профили распределения внедренных ионов водорода и дефектов для энергий облучения 100, 200 и 300 кэВ [1]. Положение максимумов профилей распределения примеси и радиационных дефектов для одной энергии практически совпадают и соответствуют проективному пробегу протонов с соответствующей энергией. Профили распределения радиационных дефектов имеют четко выраженную колоколообразную форму с максимумом, смещающимся в глубь кристалла с ростом энергии. Ширина профиля увеличивается с увеличением энергии ионов, а высота максимума уменьшается с ростом энергии, однако в итоге, судя по площади кривой, с ростом энергии имплантации наблюдается прирост общего числа дефектов, приходящихся на один ион. Рассчитанная концентрация точечных дефектов превышает концентрацию водорода: для энергии имплантации 100 кэВ в 1.4 раза, для энергии имплантации 300 кэВ в 1.7 раза.

### Методы и описание образцов

В работе исследовалось влияние деформации на процесс накопления радиационных дефектов в

кремнии марки КЭФ-4.5, имплантированном протонами с энергией 140 и 500 кэВ и флюенсом  $2.5 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ . Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины размером 15x15x0.4 мм, которые подвергались деформации: в первом случае приповерхностный слой находился в сжатом состоянии, во втором – в растянутом. Для сравнения в каждой партии имелся также неизогнутый образец.

Величина деформации определялась по прогибу образца и контролировалась рентгеновским методом [2]. После облучения механические напряжения снимались, образцы исследовались на двухкристальном рентгеновском спектрометре. Изгиб пластин кремния определяли рентгенодифракционным методом по величине угла между максимумами кривых отражения лучей  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  [3].

Метод секционной топографии Ланга был использован для визуализации ионно-имплантированных слоев в кристаллах кремния.

### Результаты исследований

Нарушенный слой на рентгенотопографическом изображении мы видим как темную полосу на фоне светлой матрицы. Размер первичных радиационных дефектов и комплексов мал по сравнению с разрешением рентгенотопографического метода, что не позволяет нам наблюдать их индивидуально.

Было показано, что приложенные к образцу в процессе облучения механические напряжения влияют на величину остаточного изгиба кристаллических пластин. Измеренные радиусы кривизны имеют значения от 120 до 260 м, что соответствует остаточным напряжениям от 0.33 до 0.15 МПа. Причем минимальная кривизна наблюдалась у образцов, в поверхностном слое которых создавались напряжения сжатия (Таблица 1).

Для получения искомого профиля деформации применяется метод машинного сопоставления экспериментальных кривых и теоретических КДО, рассчитанных для заданного профиля по

Таблица 1. Рассчитанные значения радиуса кривизны и остаточного напряжения исследуемых образцов

№ образца	Исходное напряжение, $\sigma_{исх}$ , МПа	Режим облучения	Радиус остаточной кривизны $R_{ост}$ , м	Остаточное напряжение, $\sigma_{ост}$ , МПа
1.1	0	$H^+$ , 500кэВ	120	0,33
1.2	-34,9	$i=0,6\text{мкА}$	130	0,30
1.3	-54,1	$\Phi=5*10^{15}\text{см}^{-2}$	160	0,25
1.4	-69,8		$\infty$	0
2.1	0	$H^+$ , 140кэВ	190	0,21
2.2	-104,7	$i=0,3\text{мкА}$	260	0,15
2.3	41,9	$\Phi=2,5*10^{15}\text{см}^{-2}$	170	0,24

уравнениям Такаги-Топэна [3]. Рентгенодифракционная кривая качания в случае малой толщины нарушенного слоя может быть математически рассчитана с использованием приближенного решения уравнения Такаги. Этот метод определяет соотношение амплитуд дифрагированной и прошедшей волн Q.

Начальное приближение для профиля деформации ионно-имплантированных слоев определяется кубической сплайн-интерполяцией основных точек данных, с учетом особенностей экспериментальных кривых дифракционного отражения. Рассчитанные кривые качания сравниваются с экспериментальными кривыми дифракционного отражения. Критерием наилучшего соответствия является минимум среднеквадратичной ошибки между экспериментальным и теоретически рассчитанным коэффициентом отражения.

Установлено, что приложенные механические напряжения оказывают в основном влияние на толщину нарушенного слоя. С ростом сжимающих напряжений у поверхности толщина поврежденного слоя уменьшается по сравнению с толщиной в недеформированном образце и увеличивается в обратном случае, что согласуется с результатами измерения остаточной кривизны образцов (Таблица 1). Изгиб оказывается тем

заметнее, чем больше толщина нарушенного слоя, вызывающего данный изгиб.

## Заключение

Результаты указывают на то, что механические напряжения заметно влияют на процесс радиационного дефектообразования в кристаллах.

Сдвиг нарушенного слоя в сторону поверхности в образцах, сжатых в процессе облучения, может быть связан с увеличением области рекомбинации дефектов междоузельного типа, вызывающих наиболее сильную деформацию решетки (чем сильнее сжата решетка, тем энергетически выгоднее для междоузельного атома занять узловое положение), а также изменением величины энергии дефектообразования в деформированной решетке.

Расчет остаточных напряжений в пластинах кремния, имплантированных в различных условиях, демонстрирует удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, несмотря на то, что модель континуальной аппроксимации не учитывает анизотропию упругих свойств кристаллов кремния. Это свидетельствует о применимости континуальной аппроксимации для расчета напряженного состояния тонких поверхностных слоев.

## Список литературы

1. *Posselt M.* Crystal-TRIM and its application to investigations on channeling effects in ion implantation // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1994. № 130/131. P. 87.
2. *Larson B.C.* X-ray Diffuse Scattering Near Bragg Reflections For The Study Of Clustered Defects In Crystalline Materials / *Diffuse Scattering and the Fundamental Properties of Materials*, ed. Barabash, Ice, & Turchi (Momentum Press, New York, NY 2009).
3. *Боуэн Д.К., Таннер Б.К.* Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. С-Пб.: Наука, 2002. 274 с.

## THE EFFECT OF MECHANICAL STRESSES ON DETECTION RATE IN SILICON IRRADIATED BY PROTONS

Irina Dyachkova<sup>1)</sup>, Elena Novoselova<sup>1)</sup>, Igor Smirnov<sup>1, 2)</sup>, Ivan Monakhov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*FGBUN Institute of crystallography A.V. Shubnikov RAS, 59 Leninsky prospect, 119333 Moscow, Russia, sig74@mail.ru*

<sup>2)</sup>*National Research University "Higher School of Economics", 20 Myasnitskaya str., 101000 Moscow, Russia, ismirnov@hse.ru*

The effect of stress of different signs on the processes of radiation defect formation in the crystalline silicon is presented in this study. The calculation of the state of thin circular plate with the surface layer under the deformation is shown as well. The influence of pre-deformation on the characteristics of the layer distorted by radiation defects in silicon KEF-4.5 implanted by protons with the energies of 140 and 500 keV and the flux of  $2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  was studied experimentally. The samples were plane-parallel plates with the size of 15x15x0.4 mm subjected to the deformation: in the first case the surface layer was in the compressed state, in the second case it was in the stretched state. For comparison each sample had also the unbent reference. The degree of deformation was determined by the sample deflection and controlled by the X-ray method. It was demonstrated that the applied mechanical stresses to the sample during the irradiation process affect the magnitude of the residual plate bending. The measured values of radii of curvature are between 120 and 260 m that corresponds to the residual stresses from 0.33 to 0.15 MPa. Moreover, the minimum curvature was observed for the samples with the surface layer subjected to the compressive stresses. The applied mechanical stresses affect the deformation distribution in the distorted layer. The maximum of deformation in the distorted layer shifts towards crystal's surface with the increase of the compressive stresses as compared to the non-deformed sample. It shifts in the opposite direction in case of stretched state of the surface layer. It is consistent with the measurements of the residual curvature.

## НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

К.Ш. Жумадилов<sup>1)</sup>, А.Л. Козловский<sup>1, 2)</sup>, М.В. Здоровец<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,  
пр. Сатпаева 2, 010008 Астана, Казахстан

<sup>2)</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики,  
пр. Абылай хана 2/1, 010008 Астана, Казахстан, artem88sddt@mail.ru

Электронное облучение металлических наноструктур является эффективным инструментом для стимулирования контролируемой модификации структурных и проводящих свойств материала. Использование электронного облучения с энергиями менее 500 кэВ позволяет проводить контролируемый отжиг дефектов нанотрубок, что приводит к улучшению проводящих свойств за счет уменьшения сопротивления. В этом случае использование радиационных доз выше 150 кГр индуцирует разрушение образцов, вызванное термическим нагревом нанотрубок, что приводит к разрушению кристаллической решетки и аморфизации образца.

### Введение

Одной из актуальных задач, стоящих перед разработчиками специализированной техники (авиационная и ракетно-космическая техника), является обеспечение высоких показателей эксплуатационной надежности приборов и аппаратуры в условиях повышенного уровня радиационных воздействий различного типа (электроны, протоны и тяжелые заряженные частицы, рентгеновское и гамма излучения). Как известно, для наступления необратимых изменений в полупроводниковых приборах микроэлектроники поглощенные дозы радиации должны составлять или превышать 105-106 рад, в интегральных микросхемах – 104-105 рад. Данные уровни радиационной стойкости элементной базы не обеспечивают требуемого временного ресурса (особенно в случае космических аппаратов, даже при работе в условиях ряда околоземных орбитах, не говоря уже о полетах на другие планеты солнечной системы).

В данной работе рассматривается направленная модификация ионизирующим излучением структурных свойств наноматериалов на основе никеля.

### Основная часть

Электрохимический синтез в треки шаблонной матрицы проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 1.75 В. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410А». Так как шаблонная ПЭТФ матрица является диэлектриком, для создания проводящего слоя методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной не более 10 нм, являющийся в дальнейшем рабочим электродом (катодом) при электрохимическом осаждении.

Облучение наноструктур проводилось на импульсном электронном ускорителе ТЭУ – 500. Основные параметры импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500: ускоряющее напряжение до 500 кВ, длительность импульса тока 100 нс, выведенный ток электронного пучка 4 кА, плотность тока пучка на мишени 50 А/см<sup>2</sup>, энергия в пучке 100 Дж. Поглощенная доза в образцах составила порядка 12 кГр за импульс. Обработка образцов производилась в атмосфере воздуха. При облучении варьировалось количество импульсов электронного пучка: 5, 9, 12, 15, 18 импульсов. Частота следования импульсов 0.3 имп/с. Максимальное количество импульсов было определено изменением прочностных свойств матриц при данной частоте следования импульсов: при более 20 импульсах образцы становились хрупкими. В результате проведенного исследования установлена зависимость изменения структурных и проводящих свойств Ni нанотрубок от дозы облучения электронами. Применение электронного облучения с энергиями менее 500 кэВ позволяет проводить контролируемый отжиг дефектов нанотрубок, что приводит к улучшению проводящих свойств за счет снижения сопротивления. При этом использование доз облучения выше 150 кГр приводит к деструкции образцов, вызванной локальным термическим нагревом нанотрубок, приводящим к разрушению кристаллической решетки и аморфизации образцов.

Полученные данные представляют большой интерес для потенциального применения контролируемой модификации структурных и проводящих свойств нанотрубок путем электронного облучения.

### DIRECTED MODIFICATION OF NANOSTRUCTURAL MATERIALS BY IONIZING RADIATION

K.Sh. Zhumadilov<sup>1)</sup>, A.L. Kozlovsky<sup>1, 2)</sup>, M.V. Zdorovets<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>L.N.Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev ave., 010008 Astana, Kazakhstan

<sup>2)</sup>Astana branch of the Institute of Nuclear Physics,  
2/1 Abylai Khan ave., 010008 Astana, Kazakhstan, artem88sddt@mail.ru

Electron irradiation of metal nanostructures is an effective tool for stimulating a controlled modification of the structural and conductive material properties. Use of the electron irradiation with energies less than 500 keV allows conducting controlled annealing of nanotube defects, which leads to the improvement of the conductive properties due to decreasing resistance. In this case, the use of radiation doses above 150 kGy induces the samples destruction, caused by the thermal heating of nanotubes, leading to the crystal lattice destruction and the sample amorphization.

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОДОЗНОГО НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТОЙ СТАЛИ CF8

С.Б. Кислицин, О.П. Максимкин, А.С. Диков, М.С. Мережко,  
О.В. Рофман, Л.Г. Турубарова, Н.С. Сильнягина

*Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,  
ул. Ибрагимова 1, 050032 Алма-Ата, Казахстан, skislitsin@inp.kz*

Исследовано влияние низкодозного нейтронного облучения на структуру и физико-механические свойства сталей CF-8 несостаренной и CF-8 состаренной. Показано, что облучение до флюенса  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам приводит к появлению в структуре скоплений точечных дефектов (black dots) и образованию вторичных фаз нитридов хрома. Облучение приводит к значительному упрочнению несостаренной и состаренной сталей CF-8 и снижению пластичности на ~ 60% несостаренной стали CF-8 и ~ 35% состаренной стали CF-8.

### Введение

Литые аустенитные нержавеющие стали широко применяются для изготовления изделий, в которых требуется высокая коррозионная стойкость. Наиболее используемые для этих целей марки американских литых нержавеющих сталей: CF-3, CF-8, CF-3M и CF-8M. Элементный состав стали CF-8 приведен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав стали CF-8 (вес.%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
0.08	1.50	2.00	0.04	0.04	18-21	8-11	основа

По элементному составу сталь CF-8M отличается от стали CF-8 добавкой Mo в количестве 2-3 вес.%. Ближайший аналог литой стали CF-8 - полуфабрикат стали 304, и они близки по составу, но структура и состав этих сталей все-таки различаются. Основное различие состоит в том, что, как правило, литая сталь CF-8 содержит ~ 10% феррита, что улучшает ее обработку и свариваемость. Так, CF-8 содержит большее количество ферритообразующих элементов, в первую очередь, хрома, что ведет к улучшению локальной коррозионной стойкости и коррозионной стойкости под напряжением. Преципитация карбидов хрома на границах зерен имеет место при медленном остывании или выдержке при температурах выше 450°C. Одновременно прилегающие к границе зерен области обедняются хромом, что ведет к усилению межкристаллитной коррозии. Ближайшим советским аналогом стали является сталь X18H9.

Интерес к литым сталям вызван возможностью замены дорогостоящих сталей 316, 304, 321 значительно менее дорогими литыми сталями в менее критичных узлах ядерных установок. Исследованию деградации свойств стали американского производства CF-8 после низкодозного нейтронного облучения посвящена данная работа. Образцы для исследования предоставлены Аргонской национальной лабораторией (АНЛ) США.

### Образцы для исследований, методы исследования, нейтронное облучение

АНЛ предоставила для исследований образцы стали CF-8 двух видов: CF-8 несостаренная (CF-8

unaged) и CF-8 состаренная (CF-8 aged), т.е. отожженные в течение 10000 ч при температуре 350°C. Изучение структуры и свойств до и после нейтронного облучения выполнялись методами оптической микроскопии (ОМ), измерения микротвердости (ИМ), измерения гидростатической плотности (ГП), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), механических испытаний на одноосное растяжение с постоянной скоростью деформации (МИ). Исследования проводились на образцах в состоянии поставки из АНЛ, т.е. без дополнительной термомеханической обработки. Образцы представляли собой: для ОМ и ИМ и ГП - пластины 10 мм × 10 мм × 1 мм; для МИ - плоские в виде двойной лопатки с размерами рабочей части 10 мм × 2 мм × 0.6 мм; для ПЭМ - диски диаметром 3 мм и толщиной 0.6 мм.

Облучение проводилось в «мокро» канале реактора ВВР-К (ИЯФ, Алматы, Казахстан), плотность потока по тепловым нейтронам составила  $4.8 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup>с и  $2.8 \cdot 10^{12}$  н/см<sup>2</sup>с по быстрым нейтронам. Облучены две партии образцов сталей CF-8 unaged и CF-8 aged. Суммарный нейтронный поток для образцов первой партии составил:  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам и  $4 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup> по тепловым нейтронам. Для второй партии образцов суммарный поток составил  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам и  $7 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup> по тепловым нейтронам. Температура облучения составляла ~ 90°C.

### Результаты исследований и их обсуждение

#### Структура

Выполненные до облучения исследования структуры показали, что CF-8 unaged представляет собой нестабильную сталь с содержанием δ-ферритной фазы ~ 10 % в форме дендритов. В структуре также присутствуют включения карбидов хрома ( $Me_{23}C_6$ ). Нет ярко выраженных границ зерен (рис. 1 а). В δ-феррите наблюдаются выделения σ-фазы, кристаллизирующейся на границах зерен аустенит – феррит.

Микроструктура образца стали CF-8 unaged после облучения практически не изменилась и представляет собой дендриты феррита в аустенитной матрице (рис. 1 б). По-прежнему в структуре присутствуют различные выделениями карбидов и σ-фазы. Можно отметить уменьшение

содержания феррита до ~ 8%. По-видимому, при флюенсе облучения быстрых нейтронов ~  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> начинается распад ферритной фазы.

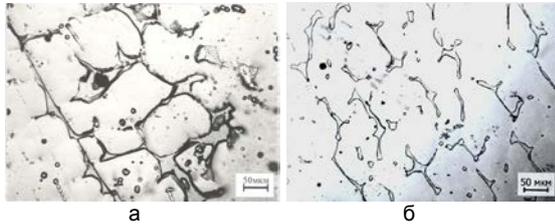


Рис. 1. Дендриты  $\delta$ -феррита в аустенитной матрице стали CF-8 aged: а – до облучения б – после облучения флюенсом  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам

Структура стали CF-8 aged в целом соответствует структуре стали CF-8 unaged, однако старение привело к тому, что сохранилось незначительное количество ферритной фазы (~ 2%). Мелкие включения переходят в твердый раствор аустенита, а более крупные уменьшаются в размере (рис. 2 а). Отметим, что результаты по исследованию структуры и физико-механических свойств необлученной стали CF-8 aged согласуются с литературными данными [1].

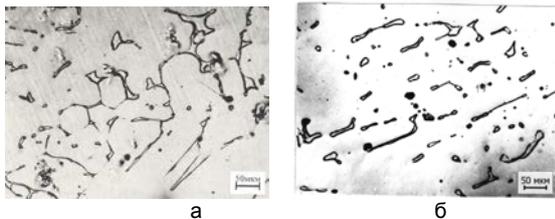


Рис. 2. Структура стали CF-8 aged: а – до облучения; б – после облучения флюенсом  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам

Облучение до флюенса  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> также не привело к кардинальным изменениям структуры - содержание ферритной фазы не изменилось. Отличия от необлученного состоят в появлении выделений нитридов хрома CrN, Cr<sub>2</sub>N.

Результаты исследований ПЭМ методом согласуются с результатами металлографических исследований. Также установлено, что плотность дислокаций в обеих сталях CF-8 unaged и CF-8 aged осталась на том же уровне, что и до облучения: в стали CF-8 unaged ~  $10^8$  см<sup>-2</sup>, и в стали CF-8 aged ~  $13 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Существенным является формирование в теле зерна мелких кластеров точечных дефектов (black dots), размерами 2 - 8 нм в стали CF-8 unaged и размерами 2 - 10 нм в стали CF-8 aged (рис. 3).

### Физико-механические свойства

Эффекты воздействия низкодозного нейтронного облучения на физико-механические свойства сталей CF-8 unaged и CF-8 aged показаны на рис. 4 и 5, где приведены зависимости микротвердости, пластичности и прочности этих сталей от флюенса быстрых нейтронов. Отметим, что

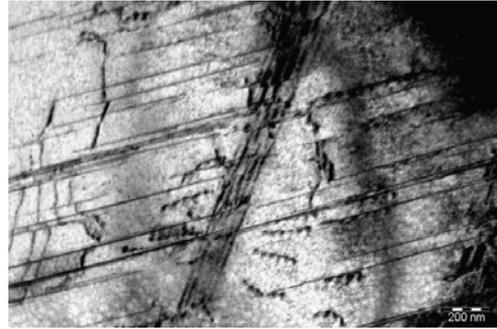


Рис. 3. Дислокационная структура и мелкодисперсные выделения в стали CF-8 aged после облучения флюенсом  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> по быстрым нейтронам

измеренные нами характеристики микротвердости, прочности и пластичности до нейтронного облучения согласуются с литературными данными [1] (таблица 2).

Таблица 2. Механические свойства стали CF-8 aged до нейтронного облучения

CF-8 aged	H <sub>μ</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	P, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>0.2</sub> , МПа	σв, МПа	δ, %
В данной работе	191	7.87	295	515	72 %
Ссылка [1]	-	-	255	530	55%

Зависимости H<sub>μ</sub> от флюенса быстрых нейтронов для сталей CF-8 unaged и CF-8 aged показаны на рис. 4.

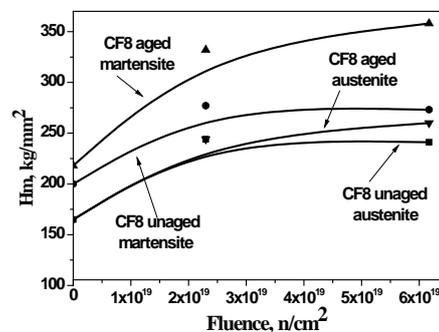


Рис. 4. Микротвердость аустенитной и ферритной фаз в сталях CF-8 unaged и CF-8 aged в зависимости от флюенса быстрых нейтронов

Как видно из рис.4, H<sub>μ</sub> ферритной фазы выше микротвердости аустенитной фазы. Для зависимости величины H<sub>μ</sub> от флюенса как для стали CF-8 unaged, так и CF-8 aged характерно резкое увеличение до флюенса  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. Далее с увеличением флюенса до  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> прирост H<sub>μ</sub> для стали CF-8 aged снижается, в то время как для стали CF-8 unaged H<sub>μ</sub> практически не изменяется по сравнению микротвердостью при флюенсе  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. Поскольку механические свойства, в конечном счете, определяются структурой материала, то практически одинаковые значения микротвердости при флюенсах  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> и  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> свидетельствуют о неболь-

ших различиях в структуре сталей CF-8 unaged и CF-8 aged при этих флюенсах.

Изменение механических свойств сталей CF-8 unaged и CF-8 aged после низкодозного нейтронного облучения нейтронами показаны на рис. 5 а, б.

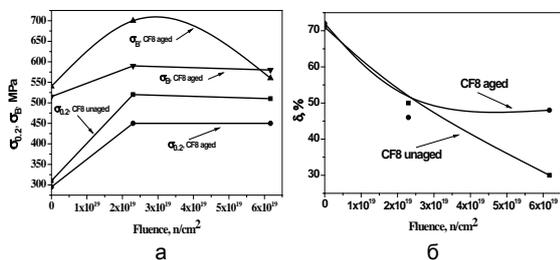


Рис. 5. Изменение пределов текучести  $\sigma_{0.2}$ , прочности  $\sigma_B$  и полной деформации  $\delta$  сталей CF-8 unaged и CF-8 aged в зависимости от флюенса быстрых нейтронов; а -  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_B$ ; б -  $\delta$

Из приведенных на рис. 5 а, б зависимостей видно, что облучение до флюенса  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> приводит к существенным увеличению прочностных свойств сталей CF-8 unaged и CF-8 aged и снижению пластичности этих сталей. При дальнейшем росте флюенса до  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> для стали CF-8 aged значения  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$ , так же, как и  $\delta$ , остаются неизменными. Зависимости  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$  и  $\delta$  от флюенса аналогичны зависимости микротвердости – на начальном этапе облучения наблюдается резкое изменение этих характеристик, а далее с ростом флюенса облучения их величины остаются практически постоянными. Объяснением этого может быть то, что изменения микроструктуры стали CF-8 aged в интервале флюенсов  $2.3 \cdot 10^{19}$  -  $6.17 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> минимальны, следовательно и изменения механических свойств также минимально.

Несколько иная картина наблюдается для стали CF-8 unaged. Аналогично тому, что наблюдается для стали CF-8 aged, предел текучести этой стали резко увеличивается при флюенсе быстрых нейтронов  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> и не изменяется

с увеличением флюенса нейтронов до  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. В то же время, предел прочности стали CF-8 unaged при облучении до флюенса  $2.3 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> также возрастает, но далее при флюенсе нейтронов  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> уменьшается до уровня необлученной стали (рис. 5 а). Пластичность стали CF-8 unaged монотонно уменьшается во всем интервале флюенсов нейтронов. Это может следствием того, что литая сталь CF-8 unaged находится в нестабильном состоянии, и облучение способствует ее переходу в более стабильное состояние.

## Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Исследовано влияние низкодозного нейтронного облучения на структуру и физико-механические свойства литой стали CF-8. Облучение быстрыми нейтронами до флюенса  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> приводит к появлению в структуре скопленных точечных дефектов (black dots) и образованию вторичных фаз нитридов хрома. Это ведет к значительному упрочнению несостаренной и состаренной сталей CF-8 и снижению пластичности на ~ 60% несостаренной стали CF-8 и ~ 35% состаренной стали CF-8. При этом деградация физико-механических свойств стали CF-8 сопоставима с деградацией механических свойств конструкционной стали 12X18H10T, облученной до тех же повреждающих доз [2].

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ К-1198.

## Список литературы

1. <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11022.pdf>.
2. Kadyrzhanov K.K., Kislitsin S.B., Maksimkin O.P., Romanenko O.G. Degradation in Mechanical Properties of Stainless steel 12Cr18Ni10Ti and 08X16H4M3 – materials for hexagonal Ducts of Spent fuel assemblies from the BN-350 Fast Reactor. // Material of Safety Related issues of Spent Nuclear Fuel storage. NATO sciences Series. 2007. P. 329-349.

## INFLUENCE OF LOW-DOSE NEUTRON IRRADIATION ON STRUCTURE AND PHYSICAL MECHANICAL PROPERTIES OF CAST STEEL CF8

S.B. Kislitsin, O.P. Maksimkin, A.S. Dikov, M.S. Merezhko,  
O.V. Rofman, L.G. Turubarova, N.S. Sil'nagina  
Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of Republic Kazakhstan,  
1 Ibragimov str., 050032 Alma-Ata, Kazakhstan, skislitsin@inp.kz

Effects of low-dose neutron irradiation on the structure and physical-mechanical properties of CF-8 unaged and CF-8 aged steels were studied. It is shown that irradiation by fast neutrons to a fluence of  $6.2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> leads to the appearance in the structure small clusters of point defects (black dots) and the formation of secondary phases of chromium nitrides. Irradiation results in a significant hardening of unaged and aged CF-8 steels and a decrease in plasticity by ~ 60% of the unaged CF-8 steel and by ~ 35% of the aged CF-8 steel.

## ПОВЕРХНОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Т.Н. Черноок

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского,  
пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия, kvs@univer.omsk.su, PanovaTV@omsu.ru

Исследованы поверхностные разрушения алюминиевого сплава, вызванные воздействием мощного ионного пучка наносекундной длительности с различной плотностью тока. Определены характерные виды повреждений и изменение состава поверхностного слоя сплава. Обсуждены возможные механизмы разрушения.

### Введение

Воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на металлы и сплавы может приводить к существенному улучшению их поверхностных свойств. Эти улучшения происходят вследствие протекания ряда быстрых физических процессов – нагрева, плавления, кристаллизации расплава, охлаждения. После воздействия такого пучка в приповерхностных слоях облученного материала наблюдаются остаточные напряжения, которые существенно влияют на эксплуатационные характеристики модифицированных материалов. Формирование растягивающих напряжений критической величины приводит к возникновению трещин в поверхностном слое и, в конечном итоге, к разрушению материала. Ранее было показано, что наличие остаточных напряжений, возникающих в хрупком модельном материале (натрий-силикатном стекле) при воздействии мощного ионного пучка приводит к его поверхностному разрушению спустя сотни часов после окончания облучения [1, 2]. Было установлено, что толщина фрагментов, отколовшихся от поверхностного слоя стекла составляет  $10 \pm 2$  мкм. С практической точки зрения большой интерес представляет изучение поведения металлических материалов под действием мощного ионного пучка.

В работе для установления общих тенденций разрушения хрупких материалов, облучаемых мощным ионным пучком (МИП) используется модельный металлический материал, в качестве которого выбран алюминиево-медный сплав, обладающий невысокой механической прочностью.

### Основная часть

В качестве исследуемого сплава был выбран алюминиево-медный сплав (47.5 мас. % Cu). Толщина образцов (1.5-2.5 мм) значительно превышала проективный пробег ионов углерода и протонов пучка в сплаве. Перед облучением образцы подвергались отжигу для уменьшения механических напряжений. Облучение образцов сплава стекла проводилось на ускорителе "Темп" ионным пучком со следующими параметрами: состав пучка - 70% C<sup>+</sup> и 30% H<sup>+</sup>, E ≈ 200 КэВ, j = 20 - 150 А/см<sup>2</sup>, τ = 60 нс. В экспериментах варьировались средняя плотность тока (j), число импульсов облучения (n). Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV,

"JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли на дифрактометре Дрон-3М на Cu<sub>Kα</sub> излучении.

Исходная (необлученная) поверхность исследуемого сплава показана на рис. 1. Она содержит области дендритных включений различных размеров. Рентгеноструктурный анализ сплава показал, что он состоит из Al<sub>2</sub>Cu и α-твердого раствора Cu в Al.

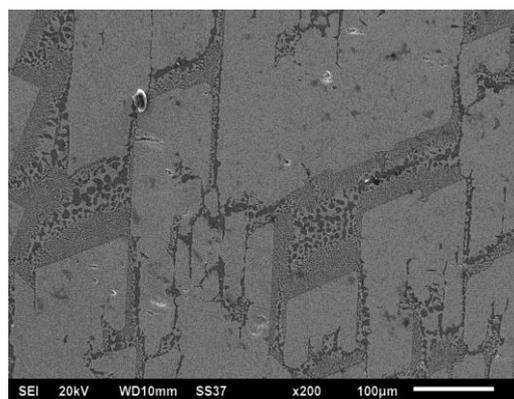


Рис. 1. Исходная (необлученная) поверхность алюминиево-медного сплава

Однократное воздействие МИП с плотностью тока 50 А/см<sup>2</sup> приводит к оплавлению тонкого поверхностного слоя. Увеличение плотности тока до 100 А/см<sup>2</sup> вызывает формирование трещин, которые преимущественно возникают в областях интерметаллида Al<sub>2</sub>Cu. При этом они не распространяются в область дендритных включений (рис. 2). Вероятно, такая особенность локализации трещин объясняется хрупкостью интерметаллида Al<sub>2</sub>Cu и высокой пластичностью дендритных включений. Неоплавленный край трещин свидетельствует о том, что разрушение происходит уже после затвердевания расплавленного поверхностного слоя. Рентгеновский микроанализ показывает обогащение облученных областей медью. Это, по-видимому, связано с большим испарением алюминия из расплавленного поверхностного слоя сплава, из-за более высокого давления насыщенных паров алюминия по сравнению с медью. При пересечении трещин (перпендикулярных и параллельных облучаемой поверхности) образуются фрагменты разрушения,

часть которых может быть удалена с облученной поверхности (рис. 3).

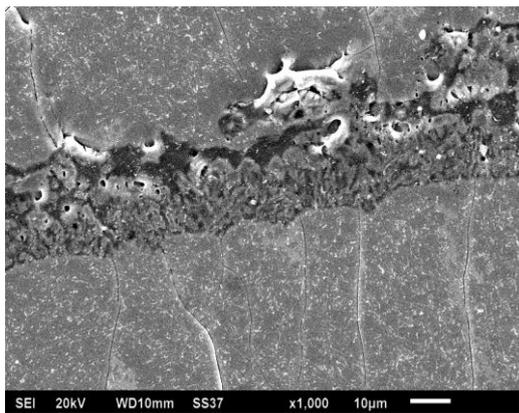


Рис. 2. Поверхность сплава Al-Cu после однократного воздействия МИП с  $j=150 \text{ A/cm}^2$

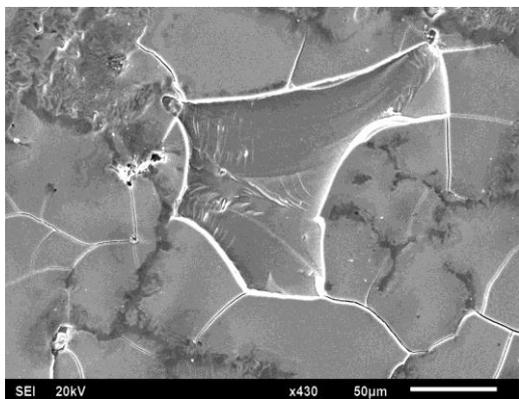


Рис. 3. Поверхность облученного сплава Al-Cu после удаления фрагмента разрушения

Откольные фрагменты образуются только в области интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Увеличение плотности тока пучка до  $150 \text{ A/cm}^2$  приводит к еще большему разрушению поверхностного слоя сплава и дальнейшему обогащению поверхности медью. Многократное облучение приводит к дополнительному оплавлению поверхностного слоя и возникновению локальных очагов сильного раз-

рушения поверхностного слоя сплава. Оценка средней толщины отколовшихся фрагментов дает величину  $\sim 9 \text{ мкм}$ . Разрушения, возникающие в сплаве Al-Cu подобны поверхностным разрушениям, наблюдаемым в натрий-силикатном стекле при облучении МИП. В силу непрозрачности сплава не представляется возможным определить, имеет ли место разрушение поверхностного слоя сплава после окончания импульса облучения. Следует отметить, что глубина локализации трещин, параллельных облучаемой поверхности (вызывающих отделение фрагмента разрушения от образца), существенно превышает пробег ионов углерода пучка ( $\sim 0.5 \text{ мкм}$ ) и протонов ( $\sim 2.5 \text{ мкм}$ ). Вероятно, на этой глубине достигается максимальное значение механических напряжений, генерируемых в сплаве при воздействии МИП.

### Заключение

При воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности на сплав Al-Cu на его поверхности образуются отдельные трещины и фрагменты разрушения, которые могут быть удалены с поверхности. Средняя толщина этих фрагментов составляет  $\sim 9 \text{ мкм}$ . При высоких плотностях тока пучка разрушение поверхностного слоя приобретает массовый характер. Наблюдаемые разрушения вызваны механическими напряжениями, генерируемыми ионным пучком. Воздействие мощного ионного пучка приводит также к обогащению поверхностного слоя медью, что связано с более интенсивным испарением алюминия из расплава из-за его более высокой (по сравнению с медью) летучестью.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Омской области в рамках научного проекта № 15-48-04410 *r\_сибирь\_a*.

### Список литературы

1. Ковивчак В.С., Попов Е.В., Панова Т.К., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 4. С. 38.
2. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Геринг Г.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 4. С. 107.

## SURFACE FRACTURE OF ALUMINUM ALLOY UNDER THE ACTION OF A HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

V.S. Kovivchak, T.V. Panova, T.N. Chernook  
Omsk State University, 55a pr. Mira, 644077 Omsk, Russia  
kvs@univer.omsk.su; PanovaTV@omsu.ru

Surface fracture of an aluminum alloy caused by the action of a high power ion beam of nanosecond duration with various current densities are investigated. Specific types of failure and the composition changes of the surface layer of this alloy are determined. Possible mechanisms of fracture are discussed.

## ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК

А.Л. Козловский<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,  
пр. Сатпаева 2, 010008 Астана, Казахстан

<sup>2)</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК,  
пр. Абылай хана 2/1, 010008 Астана, Казахстан, artem88sddt@mail.ru

В работе представлены результаты изучения влияния ионизирующего излучения на структурные свойства нанотрубок на основе меди. Методами рентгеновской дифракции изучена динамика изменения формы кристаллитов, плотности дислокаций и ориентации медных нанотрубок до и после облучения. Показано, что облучение ускоренными ионами оказывает существенное влияние на изменение текстурных коэффициентов и плотности дислокаций. При этом при дозах  $1 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и выше наблюдается накопление кислорода в структуре нанотрубок, что приводит к появлению оксидных соединений

### Введение

В процессе ионной имплантации происходит внедрение примесных атомов. Налетающие частицы в результате многократных столкновений с кристаллической решеткой мишени постепенно теряют энергию, рассеиваются и, в конечном итоге, останавливаются, распределяясь по глубине образца. Энергетические потери обусловлены не только неупругими столкновениями (взаимодействие с электронами мишени), но и упругими парными ядерными столкновениями, при которых энергия передается атомам мишени и резко изменяется траектория движения частиц. При этом траектория иона представляет сложную ломаную линию, которая состоит из отрезков пути между актами рассеяния. Одним из важных явлений при ионном облучении является процесс аморфизации. При этом на сегодняшний день до сих пор ведутся споры о природе данных процессов как в объемных материалах, так и наноструктурах.

На сегодняшний день сведений о природе радиационных дефектов в наноструктурах не так много, как для массивных материалов. Анализ литературных данных выявил ряд комплексных исследований по изучению влияния ускоренных легких и тяжелых ионов на транспортные свойства наноструктур, синтезированных в каналах полимерных трековых мембран [1-4].

В данной работе рассматривается изменение структурных и проводящих свойств нанотрубок на основе меди под действием ускоренных ионов  $O^{3+}$  с различным флюенсом.

### Методика эксперимента

Электрохимический синтез в треки шаблонной матрицы проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 1.0 В. Состав раствора электролита:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (238г/л),  $H_2SO_4$  (21г/л). Выход меди по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100%. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410А». Так как шаблонные ПЭТФ матрицы являются диэлектриком, для создания проводящего слоя, методом магнетронного напыления в вакууме, наносился слой золота толщиной не более 10 нм, являющийся в дальнейшем рабочим электродом (катодом) при электрохимическом осаждении.

Облучение образцов нанотрубок в полимерных матрицах проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами  $O^{3+}$  и с флюенсом от  $1 \cdot 10^8$  до  $5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Для определения длины пробега ускоренных ионов в металлических наноструктурах проведен теоретический расчет потерь энергии на электронах и ядрах исследуемых наноструктур с помощью программы «SRIM 2013 Pro». В качестве налетающих пучков рассматривались ускоренные ионы  $O^{3+}$ , с диапазоном энергий 1.0-1.75 МэВ/нуклон с шагом 0.25 МэВ/нуклон.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения полученных исходных образцов.

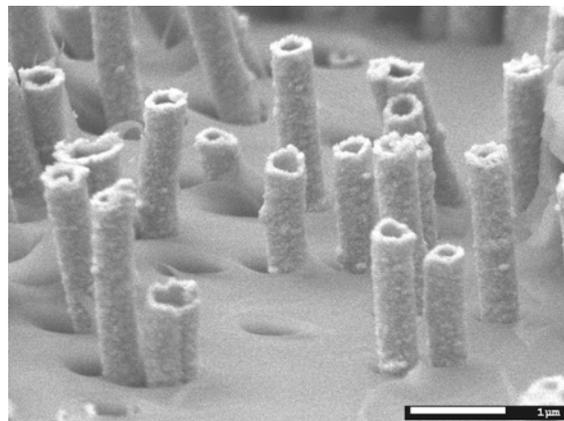


Рис. 1. РЭМ – изображение исходных нанотрубок

Из РЭМ-микрофотографий видно, что трубки являются изотропными и цилиндрическими, с длиной 12 мкм и внешним диаметром 380 нм, что соответствует размерам пор исходной шаблонной матрицы. Толщина стенок составила 110 нм.

По результатам картирования установлено, что с увеличением дозы облучения наблюдается увеличение концентрации кислорода в структуре, при этом при больших дозах облучения концентрация кислорода неравномерна по структуре: на краях стенок концентрация кислорода больше.

Увеличение концентрации на краях может быть обусловлено миграцией дефектов к внешней стороне стенок или формированию оксидных соединений в процессе взаимодействия стенок трубок с полимером в результате возникновения локальных областей нагрева при взаимодействии налетающих ионов с узлами кристаллической решетки.

Согласно проведенным расчетам в программном комплексе «SRIM 2013 Pro» максимальная длина пробега ионов  $O^{3+}$  в медных наноструктурах составляет 9.92 мкм. При взаимодействии налетающих ионов с атомами решетки возможно резкое зигзагообразное изменение траектории от первоначального направления. При этом при больших энергиях налетающих частиц начинает доминировать электронное торможение, при этом траектория движения налетающих частиц практически не отклоняется от первоначального направления.

Рентгеноструктурный анализ образцов Cu–НТ до и после облучения ионами  $O^{3+}$  показал, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры, причем вид дифрактограмм свидетельствует о дифракции на наноразмерных объектах. При малых дозах облучения наблюдается незначительное изменение параметра элементарной ячейки Cu–НТ от стандартных значений. Однако при дозах выше  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  наблюдается резкое увеличение значений  $a$ , возможно, это обусловлено имплантацией ионов  $O^{3+}$  в межузелье кристаллической решетки меди, что и приводит к ее увеличению. При этом при больших дозах облучения наблюдается аморфизация кристаллической структуры, а также уширение пиков, которое обусловлено увеличением степени тепловых колебаний, возникающих в процессе нагрева и имплантации. Уширение пиков и изменение параметров межплоскостных расстояний  $d$

может быть обусловлено движением дефектов по кристаллической структуре.

С увеличением дозы облучения размер кристаллитов уменьшается, что может быть обусловлено перестройкой кристаллической структуры, а также изменением степени текстурирования нанотрубок. Увеличение плотности дислокаций может быть связано с уменьшением среднего размера кристаллитов, что приводит к увеличению числа границ зерен. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению среднего размера зерен и увеличению плотности дислокаций и, следовательно, деформации решетки, обусловленной увеличением тепловых колебаний и расщеплением зерен в результате взаимодействия налетающих ионов с кристаллической решеткой.

### Заключение

Таким образом, на примере упорядоченных массивов Cu–НТ, синтезированных в матрице ПЭТФ ТМ, показана возможность проведения ионной имплантации ионов  $O^{3+}$  в кристаллическую структуру нанотрубок, в результате которой наблюдается изменение параметров кристаллической решетки за счет тепловых колебаний. При этом при дозах  $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и выше наблюдается накопление кислорода в структуре НТ, что приводит к появлению оксидных соединений.

### Список литературы

1. Guo P., Martin C.R., Zhao Y., Ge J. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 2202.
2. Shen C., Wang X., Zhang W., Kang F. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 2294.
3. Cultrera A., Boarino L., Amato G., and Lamberti C. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 015102 (1–8).
4. Ritika Choudhary, Chauhan R.P. // J Mater Sci: Mater Electron. 2016. V. 27. P. 11674.

## IONIZING RADIATION INFLUENCE ON STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOTUBES

A.L. Kozlovsky<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University,  
2 Satpayev ave., 010008 Astana, Kazakhstan

<sup>2)</sup>Astana branch of the Institute of Nuclear Physics,  
2/1 Abylai Khan ave., 010008 Astana, Kazakhstan, artem88sddt@mail.ru

The paper presents the results of studying the effect of ionizing radiation on the structural properties of nanotubes based on copper. The dynamics of changing the crystallite shape, the dislocation density, and the orientation of copper nanotubes before and after irradiation research has been studied by X-ray diffraction methods. The irradiation with accelerated ions is shown to have a great impact on changing texture coefficients and dislocation density. At doses of  $1 \cdot 10^{10}$  and higher, oxygen accumulates in the nanotube structure, which leads to the appearance of oxide compounds.

## ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов,  
Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум  
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина 23/3, 603950 Нижний Новгород, Россия, [dmkorolev@phys.unn.ru](mailto:dmkorolev@phys.unn.ru),  
[alena.nikolskaya.1994@mail.ru](mailto:alena.nikolskaya.1994@mail.ru), [mian@nifti.unn.ru](mailto:mian@nifti.unn.ru), [belov@nifti.unn.ru](mailto:belov@nifti.unn.ru), [krno@yandex.ru](mailto:krno@yandex.ru),  
[pavlov@unn.ru](mailto:pavlov@unn.ru), [tetelbaum@phys.unn.ru](mailto:tetelbaum@phys.unn.ru)

Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено формирование нановключений гексагональной фазы кремния. Анализ картин высокого разрешения в комбинации с Фурье-преобразованием показал, что формирующиеся включения относятся к фазе кремния 9R. Результаты интерпретируются с точки зрения влияния механических напряжений на фазовый переход алмазоподобного кремния в 9R-Si.

### Введение

Поиск путей синтеза новых материалов для применения в устройствах нанoeлектроники нового поколения является одной из наиболее актуальных задач в свете бурного развития современной электронной техники. Кремний, который является одним из традиционных материалов микроэлектроники, обладает существенным недостатком, а именно – непрямозонной энергетической структурой и низкой вероятностью излучательных переходов, что ограничивает его применение в качестве источника излучения. В связи с этим ведутся активные поиски способов улучшения люминесцентных качеств кремния. Одним из перспективных способов повышения его излучательной эффективности является создание неалмазоподобных аллотропных модификаций кремния, в частности, гексагонального типа. Обнаружено, что структурный переход от кубической к гексагональной фазе сопровождается увеличением вероятности излучательных переходов [1] и появлением прямого излучательного перехода в ближней ИК-области спектра [2]. Такие свойства гексагональной модификации кремния потенциально могут быть использованы при производстве нового поколения приборов нано- и оптоэлектроники.

Существующие методы синтеза гексагональных модификаций кремния, такие как осаждение из паровой фазы, гетероэпитаксия, деформация пластин кремния, формирование напряженных нанокристаллов внутри аморфной матрицы, различные химические методы и т.д., плохо совместимы с существующей кремневой технологией и характеризуются низкой стабильностью и быстрой деградацией формируемой гексагональной фазы. Одним из решений этой проблемы мог бы стать ионно-лучевой синтез областей гексагонального кремния, поскольку этот метод совместим с технологией изготовления интегральных схем. В данной работе показана возможность формирования включений фазы 9R гексагонального кремния путем имплантации ионов средних энергий в кремний и оксид кремния с последующим отжигом.

### Основная часть

В качестве объектов исследования использовались образцы кремния (100) марки КЭФ-4.5, а

также термические пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 160 нм на Si (100). Образцы облучались ионами галлия и азота с энергиями 80 и 20 кэВ, соответственно, и дозами в интервале  $5 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  с последующим отжигом при температуре 800°C. Исследование структуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F.

Исследование структурных особенностей имплантированных образцов выявило следующее. Для образцов SiO<sub>2</sub>/Si внутри кремниевой подложки на границе раздела с оксидной пленкой видны области, отличные по структуре от алмазоподобного кремния (рис. 1). Изображение одной из таких областей (выделена квадратом), снятое в режиме высокого разрешения, приведено на рисунке 1б. Полученную картину можно интерпретировать как изображение системы идущих непосредственно один за другим дефектов упаковки. Такая система фактически представляет собой фрагмент одной из гексагональных фаз кремния. Измерение периода чередования параллельных линий на картине высокого разрешения дало величину  $0.95 \pm 0.03 \text{ нм}$ , что с точностью до погрешности измерения совпадает с утроенным значением межплоскостного расстояния (111) в алмазоподобном кремнии (3C). Данный период характерен для политипа 9R. Чтобы удостовериться в этом, было выполнено Фурье-преобразование для выделенной области, результаты которого приведены на рис. 1в. На картине, полученной путем указанного преобразования, присутствуют как рефлексы, которые находятся от центра на расстояниях, соответствующих отражениям типа {111} для фазы 3C, так и рефлексы, расположенные на расстояниях 1/3 и 2/3 от этой величины, характерные для фазы 9R. Измерение периода структуры путем определения расстояния между центральным (000) и ближайшим рефлексом, находящимся на 1/3 расстояния от рефлекса 9R (009), дало значение  $0.95 \pm 0.03 \text{ нм}$ . Таким образом, значения, полученные как прямым измерением периода, так и путем анализа данных Фурье-преобразования, практически совпадают. Это позволяет уверенно судить о наличии включений фазы 9R, расположенных в кремниевой подложке на границе с пленкой SiO<sub>2</sub>. Как следует из рис. 1а, глубина, на которую распространяются указанные включения, составляет ~ 20 нм.

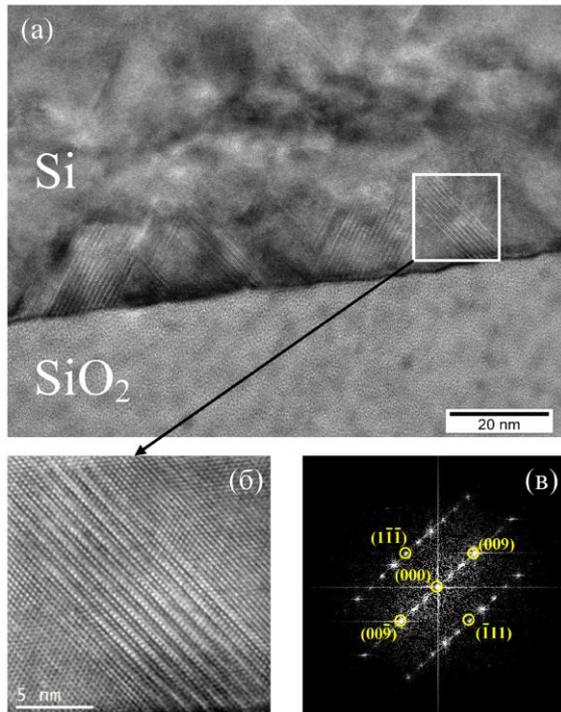


Рис. 1. Снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения термически окисленного кремния, облученного ионами  $\text{Ga}^+$  и  $\text{N}_2^+$ , после отжига при  $800^\circ\text{C}$  (а), увеличенное изображение выделенной области (б) и картина Фурье-преобразования для этой области (в)

Отметим важную особенность полученных результатов, а именно – образование включений гексагональной фазы на границе оксида с подложкой. Средний проецированный пробег ионов галлия и азота ( $\sim 60$  нм) значительно меньше исходной толщины пленки (160 нм), что позволяет говорить о том, что аморфизация подложки кремния не происходила. Следовательно, динамическое влияние ионов не вносит значительного вклада в процесс трансформации кристаллической структуры. Контрольный эксперимент по анализу образца, не подвергавшегося имплантации и отжигу, показал отсутствие каких-либо структурных изменений в кремнии.

Движущей силой образования фазы 9R служат значительные механические напряжения, образующиеся в пленке  $\text{SiO}_2$  при имплантации ионов галлия и азота. Основным вклад в образование напряжений, по-видимому, дает внедрение галлия, атомный радиус которого (0.139 нм) превышает таковые для кремния и кислорода (0.118 нм и 0.074 нм, соответственно), хотя некоторый вклад в образование механических напряжений может быть обусловлен различием термических коэффициентов расширения материалов пленки и подложки. Поскольку пленка выращена методом термического окисления, она имеет достаточно прочную связь с подложкой, вследствие чего напряжения локализованы не только в пленке  $\text{SiO}_2$ , но и в тонком слое подложки, прилегающем к границе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . При этом величина напряжений спадает с глубиной. Релаксация этих напряжений при отжиге приводит к перестройке атомной структуры тонкого слоя кремния, находящегося вблизи границы раздела с пленкой. Что касается случая облучения кремния, не покрытого окислом, то в этом случае включения гексагонального кремния обнаружены на глубинах, приблизительно соответствующих положению границы раздела аморфизованного слоя с подложкой. В этом случае роль источника механических напряжений играет аморфный слой, если предположить, что фазовый переход успевает происходить прежде, чем этот слой кристаллизуется и напряжения исчезнут.

### Закключение

Впервые продемонстрировано формирование модификации гексагонального кремния 9R при внедрении ионов в аморфные слои, выращенные на кремниевой подложке. Это открывает новые возможности синтеза этого важного для оптоэлектроники материала.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания (№ 16.2737.2017/ПЧ).

### Список литературы

1. Rödl C., Sander T., Bechstedt F. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 045207.
2. Bandet J., Despax B. and Caumont M. // Appl. Phys. 2002. V. 35 (3). P. 234-239.

## FORMATION OF HEXAGONAL PHASE OF SILICON AT ION IRRADIATION

Dmitry Korolev, Alena Nikolskaya, Alexey Mikhaylov, Alexey Belov,  
Nikolay Krivulin, Dmitry Pavlov, David Tetelbaum

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarin ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,  
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, mian@nifti.unn.ru, belov@nifti.unn.ru,  
krno@yandex.ru, pavlov@unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Formation of hexagonal silicon nano-inclusions is revealed by transmission electron microscopy. Analysis of high resolution images in combination with Fourier-transform method showed that such inclusion relate to 9R phase of silicon. The results are interpreted in terms of the influence of mechanical stress on the phase transition from cubic silicon to 9R-Si phase.

## ВЛИЯНИЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ НАНОСТРУКТУР

Д.С. Королев, Е.В. Окулич, Р.А. Шуйский, В.И. Окулич, А.И. Белов, И.Н. Антонов,  
В.К. Васильев, О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов

*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина 23/3, 603950 Нижний Новгород, Россия, dmkorolev@phys.unn.ru, jenuha@ya.ru,  
rslan.shuyski@mail.ru, victorokulich@mail.ru, belov@nifti.unn.ru, ivant@nifti.unn.ru,  
vvk@nifti.unn.ru, gorshkov@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru, mian@nifti.unn.ru*

Проанализированы закономерности и механизмы влияния ионного облучения ( $\text{Xe}^+$ , 5 кэВ) на электрофизические параметры мемристивных наноструктур на основе пленок  $\text{SiO}_2$ . Установлено, что облучение пленок оптимальной дозой (менее  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) снижает степень разброса параметров электроформовки и резистивного переключения, что достигается за счет создания определенной концентрации неоднородностей (скопления точечных дефектов) на границах раздела оксидной пленки с электродами, служащих «зародышами» для формирования проводящих каналов (филаментов), с разрывом и восстановлением которых связано резистивное переключение. Характером неоднородностей, их концентрацией и размерами можно управлять путем выбора массы иона, дозы и энергии.

### Введение

Активное исследование мемристивных структур типа «металл-диэлектрик-металл», проявляющих эффект резистивного переключения и памяти, показало, что они могут обнаруживать свойства биологических синапсов: синаптическая пластичность, кратковременная и долговременная фасилитация/депрессия, STDP (spike-timing-dependent plasticity). Совместно с уже разработанными генераторами нейроноподобной активности, такие структуры могут быть использованы для построения искусственных нейронных сетей. При этом материалы и технологии, используемые для создания мемристивных структур, должны быть совместимы со стандартной КМОП-технологией.

Принцип действия мемристивных структур основан на использовании различных стабильных состояний материала: состояние с высоким сопротивлением (СВС) и состояние с низким сопротивлением (СНС), многократное резистивное переключение (РП) между которыми осуществляется путем приложения внешних импульсов напряжения определенной полярности. При этом между этими устойчивыми состояниями существует большое количество промежуточных, что важно с точки зрения использования таких устройств в качестве аналога синаптического соединения нервных клеток. За процесс РП в оксидных материалах чаще всего ответственны процессы окисления и восстановления, происходящие в наноразмерных областях проводящих каналов (филаментов), примыкающих к одному из электродов структуры. По причине стохастической природы процессов зарождения и перестройки структуры филаментов под действием электрического поля и джоулева нагрева в процессе РП может наблюдаться значительный разброс параметров, что ограничивает практическое использование мемристивных наноструктур.

В настоящей работе исследована возможность управления параметрами мемристивных наноструктур с применением ионного облучения для повышения стабильности и воспроизводимости характеристик резистивного переключения.

### Основная часть

Для исследований были выбраны мемристивные структуры на основе пленок  $\text{SiO}_2$  (40 нм), полученных на окисленных подложках кремния со стандартной металлизацией ( $\text{TiN}$  (25 нм)/ $\text{Ti}$  (25 нм)/ $\text{SiO}_2$  (970 нм)/ $\text{Si}$ ) методом высокочастотного магнетронного распыления мишени из плавленого кварца. Верхние электроды  $\text{Au}$  (40 нм) наносились через маску методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона при температуре подложки  $200^\circ\text{C}$ . Площадь электродов составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ .

Для контролируемого внесения мест потенциального формирования филаментов в рабочем оксиде  $\text{SiO}_2$  с целью снижения разбросов параметров РП, связанного со случайным неконтролируемым характером зарождения филаментов, использовалась низкоэнергетическая имплантация ионов  $\text{Xe}^+$  (5 кэВ). Предварительно были выполнены расчеты с использованием программы SRIM ([www.srim.org](http://www.srim.org)) пространственного распределения вакансий в каскадах атомных смещений в рабочем диэлектрике  $\text{SiO}_2$  при таком облучении. Эти расчеты (с построением изоконцентрационных профилей вакансий) позволили определить дозы облучения, при которых каскады в среднем отстоят друг от друга на заданные расстояния и не перекрываются. Так, максимальный латеральный радиус каскада, соответствующий уменьшению средней концентрации кислородных вакансий в 100 раз, составил 4.6 нм. Максимальная доза рассчитывалась из условия, что среднее расстояние между каскадами равно удвоенному радиусу зародышей, и составила  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При указанной энергии ионов они генерируют каскады смещения (скопления дефектов) в приповерхностном слое  $\text{SiO}_2$  на глубинах до 9 нм.

Имплантация в рабочий диэлектрик  $\text{SiO}_2$  ионов  $\text{Xe}^+$  (5 кэВ) и рассчитанными дозами в интервале ( $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{14}$ )  $\text{см}^{-2}$  проводилась на ионно-лучевой установке ИЛУ-200 до нанесения верхних электродов. Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) проводилось на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A в режиме развертки напряжения.

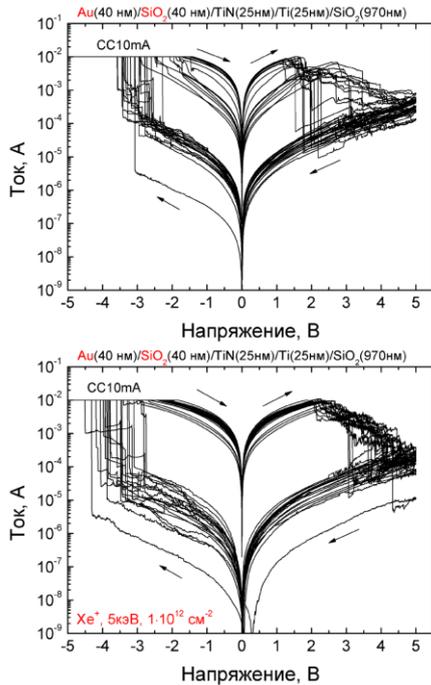


Рис. 1. Типичные ВАХ мемристивных структур на основе пленок SiO<sub>2</sub>, необлученных и облученных Xe<sup>+</sup>

При исследовании электроформовки структур, которая реализуется при первых развертках по напряжению в отрицательной области, было установлено, что среднее значение напряжения формовки не изменяется, однако разброс по напряжению существенно снижается (среднее напряжение формовки  $-2.9 \pm 0.4$  В по сравнению со значением  $-3.0 \pm 1.6$  без облучения) за счет того, что снижается фактор неконтролируемого зарождения филаментов и создаются практически одинаковые условия для процесса формовки.

На рисунке 1 приведены примеры ВАХ в режиме последующего циклического РП с характерным разбросом параметров для мемристивной структуры на основе SiO<sub>2</sub> без облучения и после облучения ионами Хе с дозой  $1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Видно, что в среднем напряжения переключения между СНС и СВС, отношение сопротивлений в этих состояниях практически не зависит от ионного облучения, однако уменьшается разброс низкоомных резистивных состояний, который определяется параметрами проводящих филаментов. Возможно, это связано с тем, что ионное облучение оказывает влияние не только на процесс зарождения филаментов, но и на их исходную структуру и геометрию, хотя в целом процесс РП между состояниями продолжает носить стохастический характер, который необходимо учитывать при использовании мемристивных структур в качестве весовых коэффициентов традиционных нейронных сетей. Аналогичные ВАХ наблюдаются и для остальных образцов, облученных ионами Хе в исследуемом интервале доз.

### Заключение

Таким образом, низкоэнергетическая имплантация ионов Хе уменьшает разброс значений напряжения электроформовки за счет того, что формируемые каскады смещения снижают роль случайного, неконтролируемого процесса зарождения филаментов и создают приблизительно одинаковые начальные условия для роста филаментов. Однако в процессе последующего резистивного переключения определенный разброс параметров сохраняется. Это обусловлено тем, что образовавшиеся в каскадах смещения дефекты влияют в основном лишь на процесс формовки, который определяет исходные параметры филаментов, а последующие акты переключения из низкоомного в высокоомное состояние по-прежнему сохраняют случайный стохастический характер. Это в значительной степени может быть обусловлено флуктуациями состава пленок оксида вблизи филамента. Чтобы уменьшить влияние этого фактора, можно использовать ионную имплантацию атомов (Si и O) в изготовленные пленки.

Исследование поддержано Российским научным фондом (16-19-00144).

## EFFECT OF ION-BEAM PROCESSING ON THE PARAMETERS OF ELECTROFORMING AND RESISTIVE SWITCHING OF MEMRISTIVE NANOSTRUCTURES

Dmitry Korolev, Eugenia Okulich, Ruslan Shuyski, Victor Okulich, Alexey Belov, Ivan Antonov, Valeriy Vasiliev, Oleg Gorshkov, David Tetelbaum, Alexey Mikhailov  
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarin avenue, 603950 Nizhny Novgorod, Russia,  
dmkorolev@phys.unn.ru, jenuha@ya.ru, rylan.shuyski@mail.ru, victorokulich@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,  
ivant@nifti.unn.ru, vvk@nifti.unn.ru, gorshkov@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru, mian@nifti.unn.ru

The regularities and mechanisms of the ion irradiation (Xe<sup>+</sup>, 5 keV) effect on electrophysical parameters of memristive nanostructures based on SiO<sub>2</sub> films have been analyzed. It is found that irradiation of films with optimum dose (less than  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>) reduces the variability of electroforming and resistive switching parameters. This is achieved by creating a certain concentration of inhomogeneities (clusters of point defects) at the interface between oxide film and electrodes serving as "nucleus" for conductive channels (filaments), which are responsible for resistive switching. It is shown that the nature of the irregularities, their concentration and size can be controlled by selecting the ion mass, dose and energy.

## РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ III-V ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ СЕНСОРОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Я.Я. Кость<sup>1)</sup>, И.А. Большакова<sup>1)</sup>, I. Duran<sup>2)</sup>, А.В. Васильев<sup>1)</sup>, L. Viererbl<sup>2)</sup>,  
Р.Ф. Коноплева<sup>3)</sup>, М.И. Радишевский<sup>1)</sup>, В.А. Чеканов<sup>3)</sup>, Ф.М. Шурыгин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный университет «Львовская политехника»,  
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина, inessa@mail.lviv.ua

<sup>2)</sup>Institute of Plasma Physics of the Czech Academy of Sciences,  
Za Slovankou 3, 182 00 Prague 8, Czech Republic, duran@ipp.cas.cz

<sup>3)</sup>Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова,  
мкр. Орлова роща 1, 188300 Гатчина, Россия, konopleva\_rf@pnpi.nrcki.ru

Экспериментально доказана эффективность предварительной радиационной модификации In-содержащих полупроводниковых соединений III-V для повышения стабильности параметров изготовленных на их основе сенсоров Холла при работе в потоках реакторных нейтронов до флюенсов  $4 \cdot 10^{17}$  н·см<sup>2</sup>. Описан механизм, отвечающий за стабилизацию чувствительности сенсоров. Определен оптимальный уровень ядерного легирования при радиационной модификации, которая обеспечивает наибольшую стабильность параметров сенсоров в радиационных условиях.

### Введение

Повышение стойкости полупроводниковых материалов к воздействию ионизирующих излучений является актуальной задачей для создания на их основе контрольно-измерительных приборов, работающих при высоких радиационных нагрузках, например, в термоядерных реакторах и ускорителях заряженных частиц. Функциональность подобных систем определяются магнитными полями сложной конфигурации, непрерывный мониторинг которых является одним из ключевых факторов обеспечения надежности и безопасности эксплуатации. Для такого мониторинга удобно применять полупроводниковые сенсоры Холла на основе соединений III-V, например, InAs и InSb, которые сочетают высокую точность и линейность измерения постоянных и переменных магнитных полей с низким энергопотреблением, удобством изготовления и малыми габаритами.

Основным методом модификации полупроводников является химическое легирование на этапе изготовления материала, позволяющее, в частности, повысить радиационную стойкость сенсоров Холла на основе соединений III-V [1]. Однако при этом имеется ряд проблем, связанных с ограниченной растворимостью легирующих примесей, их неоднородным распределением в материале, образованием дополнительных дефектов структуры и т. п., что ухудшает функциональные характеристики устройств. Альтернативным подходом является радиационная модификация материала потоками нейтронов, при которой легирование происходит за счет трансмутации ядер, преимущественно, в результате захвата тепловых и резонансных нейтронов [2]. При этом однородность распределения примесей в 10 раз выше, чем при химическом легировании.

Целью данной работы было исследование влияния предварительной радиационной модификации полупроводниковых соединений III-V на стабильность чувствительности изготовленных на их основе сенсоров Холла при работе в потоках реакторных нейтронов.

### Образцы и методика исследования

В работе использовались сенсоры Холла на основе пленок InSb толщиной 1.9 мкм, выращенные методом вакуумной эпитаксии на подложках полупроводникового GaAs толщиной 400 мкм. Предварительная радиационная модификация сенсоров проводилась в ядерном реакторе LVR-15 (г. Реж, Чехия) потоком нейтронов с интенсивностью  $2.55 \cdot 10^{13}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> до флюенса  $F \approx 3.2 \cdot 10^{17}$  н·см<sup>-2</sup> при соотношении количества тепловых и быстрых частиц 8:1. Температура образцов при облучении составляла  $T \approx 60^\circ\text{C}$ . Для уменьшения количества структурных дефектов, образовавшихся под действием быстрых нейтронов, после облучения образцы отжигались при  $T = 200^\circ\text{C}$  на протяжении 20 мин.

Кроме того, использовались промышленные сенсоры на основе сильнолегированных тонких пленок InSb. Это позволило сопоставить стабильность параметров радиационно-модифицированных и химически легированных материалов в потоках реакторных нейтронов.

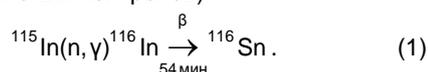
Тестирование сенсоров проводилось в ядерном реакторе ВВР-М (г. Гатчина, Россия). Для приближения к реальным радиационным условиям эксплуатации (например, в термоядерных реакторах, где потоки нейтронов содержат значительную часть быстрых частиц), образцы размещались в кадмиевом экране. Это позволило достичь соотношения количества тепловых и быстрых частиц 1:1. При этом общая интенсивность потока составляла  $2.4 \cdot 10^{11}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при максимальном флюенсе  $F_m \approx 4 \cdot 10^{17}$  н·см<sup>-2</sup>. Температура образцов при облучении была  $T \approx 110^\circ\text{C}$ .

Для тестирования в потоках нейтронов ВВР-М радиационно-модифицированных и химически легированных сенсоров измерялись зависимости их чувствительности от флюенса нейтронов  $S(F)$ . Эксперимент проводился дистанционно в режиме реального времени (on-line). При этом образцы размещались внутри источника тестового магнитного поля (медный соленоид) в общей с ним оснастке, которая, в свою очередь, устанавливалась в облучательный канал реактора. С помощью кабелей типа «витая пара» сенсоры и соле-

ноид подключались к специальной управляющей электронике, расположенной вне канала реактора, которая обеспечивала ток питания образцов, сбор и передачу данных на удаленный сервер.

Измеренные зависимости  $S(F)$  демонстрируют монотонное уменьшения чувствительности  $S$  при росте флюенса нейтронов  $F$ . При этом для химически легированного промышленного сенсора функция  $S(F)$  является сильно нелинейной, а относительное изменение чувствительности составляет  $\Delta S / S_0 \approx 35\%$ , где  $S_0 = S(F = 0)$  – чувствительность сенсора до облучения в ВВР-М, а  $\Delta S = S(F = F_m) - S_0$  – абсолютное изменение чувствительности после получения образцом максимального флюенса. Для сенсора с предварительной радиационной модификацией  $\Delta S / S_0 \leq 5\%$ , что говорит о его значительно более высокой стойкости к реакторным нейтронам. При этом  $S(F)$  для этого образца имеет линейный характер.

Основными механизмами действия реакторных нейтронов с широким энергетическим спектром на InSb являются [2] образование: (а) радиационных дефектов акцепторного типа (за счет быстрых нейтронов) и (б) донорных примесей в результате реакции трансмутации (за счет тепловых и резонансных нейтронов):



Соответственно, данные процессы влияют противоположно на концентрацию носителей заряда  $n$ , что можно представить как [2]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta F} \approx \alpha - \beta n, \quad (2)$$

где  $\Delta n / \Delta F$  – скорость изменения концентрации по флюенсу;  $\alpha$  – коэффициент легирования InSb оловом;  $\beta$  – поперечное сечение образования радиационных дефектов акцепторного типа. Очевидно, что максимальная стабильность электрофизических параметров материала будет достигнута при  $\Delta n / \Delta F \rightarrow 0$ .

Из зависимостей  $S(F)$  было рассчитано, что  $\Delta n / \Delta F$  составляет  $\approx 0.03 \text{ см}^{-1}$  для радиационно-модифицированного и  $\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$  для химически легированного сенсора. Величина  $\alpha$  для InSb оценивалась как  $\alpha = \sigma \cdot N_{\text{In}} \approx 0.70 \text{ см}^{-1}$ , где  $\sigma$  – поперечное сечение реакции трансмутации индия в олово, а  $N_{\text{In}}$  – концентрация атомов In в InSb.

Соответственно, из (2) было найдено, что  $\beta \approx 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  для предварительно радиацион-

но-модифицированного сенсора и  $\beta \approx 6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$  для химически легированного сенсора.

Таким образом, для промышленного сенсора с химическим легированием образованием радиационных дефектов акцепторного типа при росте  $F$  влияет на  $n$  слабо и не может скомпенсировать эффект от ядерного легирования атомами Sn, донорной примесью для InSb. В результате это приводит к сильному изменению чувствительности  $S$ . В то же время, для сенсора с предварительной радиационной модификацией значение  $\beta$  на порядок выше, т. е. радиационные дефекты намного сильнее компенсируют действие трансмутационных донорных примесей Sn, что приводит к уменьшению  $\Delta n / \Delta F$  и, соответственно, стабилизирует значение чувствительности  $S$  в процессе тестирования в потоках реакторных нейтронов.

Из условия  $\Delta n / \Delta F = 0$  в (2) для сенсоров с предварительной радиационной модификацией можно оценить оптимальный уровень ядерного легирования, который обеспечивает максимальную стабильность их параметров в потоках реакторных нейтронов с рассмотренным энергетическим спектром. Оценка дает значение  $n_{\text{опт}} = \alpha / \beta \approx (6-7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Очевидно, что для другого спектрального состава реакторных нейтронов величина  $n_{\text{опт}}$  будет отличаться.

## Заключение

Таким образом, радиационная модификация In-содержащих полупроводниковых соединений III-V является эффективным способом стабилизации их электрофизических характеристик при работе в условиях облучения нейтронами ядерных реакторов. Это позволяет расширить область применения таких материалов для создания радиационноустойчивых сенсоров магнитного поля холлового типа, предназначенных для длительного мониторинга магнитных полей в термоядерных реакторах, ускорителях заряженных частиц, космической технике и т. д.

## Список литературы

1. Terra F., Большакова И., Голяка Р. и др. // Известия ВУЗов. Физика. 2003. Т. 46. № 6. С. 67–74.
2. Kolin N. // Russian Physics Journal. 2003. V. 45. № 6. P. 543–551.

## RADIATION MODIFICATION OF III-V SEMICONDUCTOR COMPOUNDS FOR ENHANCEMENT OF THE MAGNETIC FIELD SENSORS PARAMETERS STABILITY

Yaroslav Kost<sup>1)</sup>, Inessa Bolshakova<sup>1)</sup>, Ivan Duran<sup>2)</sup>, Alexander Vasyliev<sup>1)</sup>, Ladislav Viererbl<sup>2)</sup>, Raisa Konopleva<sup>3)</sup>, Maxim Radishevskiy<sup>1)</sup>, Valery Chekanov<sup>3)</sup>, Fedor Shurygin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera str., 79013 Lviv, Ukraine, inessa@mail.lviv.ua

<sup>2)</sup>Institute of Plasma Physics of the CAS, 3 Za Slovankou, 182 00 Prague 8, Czech Republic, duran@ipp.cas.cz

<sup>3)</sup>Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov,

1 Orlova roscha mcr., 188300 Gatchina, Russia, konopleva\_rf@pnpi.nrcki.ru

It is experimentally confirmed that a preliminary radiation modification of In-containing III-V semiconductor compounds is effective method for a parameters stability improvement of Hall sensors based on these compounds when operating in the fluxes of reactor neutrons up to fluence  $4 \times 10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ . The mechanism responsible for a sensor sensitivity stabilization is described. The optimal level of nuclear doping taken place at radiation modification is determined, which provides the largest sensors parameters stability in radiation environment.

# КАСКАДНО-ВЕРОЯТНОСТНЫЙ МЕТОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ЗАДАЧАМ ГЕНЕРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В МАТЕРИАЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

А.И. Купчишин<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая,  
Достык 13, Алматы, Казахстан

<sup>2)</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан, [ankupchishin@mail.ru](mailto:ankupchishin@mail.ru)

В рамках каскадно-вероятностного метода рассмотрены процессы дефектообразования в материалах, облученных электронами. Рассчитаны энергетические спектры первично-выбитых атомов и концентрация радиационных дефектов в ряде металлов. Произведено сравнение расчетов с экспериментальными данными по внутреннему трению и электро-сопротивлению и получено их удовлетворительное согласие.

## Введение

Рассмотрим процесс прохождения электронов через материалы, многократное образование ПВА и возможность использования каскадно-вероятностной функции в этих процессах.

Для определения пробега на образование первично-выбитых атомов (ПВА) для электронов  $\lambda_1$  используем данные расчетов сечений  $\sigma_d(E_1)$ . При замедлении электронов с начальной энергией  $E_0$  наступает такой момент, когда их энергия становится меньше  $E_{th}$  (минимальной энергии на образование пары Френкеля) и, следовательно, дальнейшее образование ПВА невозможно. Поэтому такой "остаток" пробега отнимался от полного. Вычислим спектр ПВА в рамках каскадно-вероятностного метода. Воспользуемся простейшей каскадно-вероятностной функцией.

## Методика расчета

Пусть электрон, пройдя глубину  $h'$ ,  $i$ -раз упруго провзаимодействовал с образованием ПВА. Их энергетический спектр  $P_i(E_2)$  в элементарном акте (нормирований) запишется так:

$$P_i(E_2) = \frac{d\sigma_i(E_1, E_2, h)}{dE_2 \sigma_i(E_1)} \cdot \frac{E_1^{i-1}}{E_1} \int_{E_2}^{E_1} P_1(E_2) dE_2 = 1,$$

где  $E_1$  – энергия электрона на глубине  $h$ . Поскольку вторично-выбитые атомы учитываются каскадной функцией  $v(E_2)$ , то вероятность для ПВА можно описать тоже функцией. При этом считается, что электрон и ПВА сохраняют направление первоначального движения. Спектр ПВА  $W(E_0, E_2, h)$  на глубине  $h$  определится формулой [1]:

$$W(E_0, E_2, h) = \sum_{i=0}^{\infty} \left( \frac{h'}{\lambda_1} \right)^i \frac{1}{i!} e^{-\frac{h'}{\lambda_1}} P_1(E_2) e^{-\frac{h-h'}{\lambda_2}} \frac{1}{\lambda_2} \frac{dh'}{\lambda_1}, \quad (1)$$

где  $\lambda_2$  – длина свободного пробега атом-атомных смещений. При электронном облучении с энергией до 10 МэВ возникают низкоэнергетические ПВА (средняя их энергия ~ 200 эВ), и поэтому они не способны достичь больших глубин (сравнимых с  $\lambda_1$ ). Следовательно, в (1) необходимо выбрать физическую область интегрирования. Она, очевидно, должна иметь размер, сравнимый с длиной пробега ПВА.

Энергия электрона на глубине  $h$  определялась в виде  $E_1 = E_0 - \Delta E$ , где  $\Delta E$  – ионизационные потери электронов. Эти потери рассчитывались по формуле Бете-Блоха.

## Результаты и их обсуждение

В результате по формуле (1) было получено, что  $W(E_0, E_2, h)$ , зависящая от  $E_2$ , является спадающей функцией для всех значений глубин (рис. 1), причем при малых энергиях электронов спектр ПВА значительно мягче, чем при больших  $E_0$ .

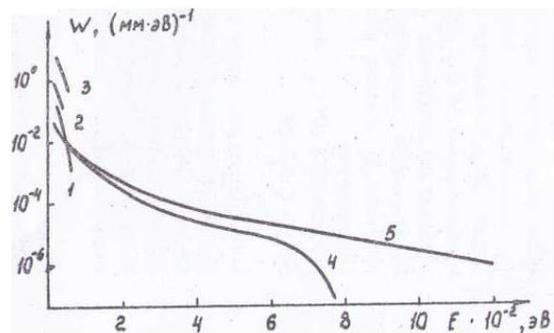


Рис. 1. Спектры ПВА на различных глубинах в меди при ее облучении электронами с энергией  $E_1 = 1$  (1, 2) и 10 (3-5) МэВ: 1 – 0.1 мм; 2 – 0.4 мм; 3 – 7 мм; 4 – 4 мм; 5 – 2 мм

С помощью спектра ПВА и каскадной функции  $v(E_2)$  можно вычислить распределение пар Френкеля по глубине облучаемого образца:

$$C_d(E_0, h) = \int_{E_d}^{E_2^{\max}} v(E_2) W(E_0, E_2, h) dE_2. \quad (2)$$

Результаты расчетов  $C_d(E_0, h)$  для различных элементов приведены на рисунке 2. Для всех энергий электронов профиль повреждения медленно убывает с глубиной. Экспериментальные данные по распределению точечных дефектов по глубине в случае электронного облучения при низких температурах малочисленны.

Для сравнения на рисунке 3 приведены результаты расчета пространственного распределения радиационных точек закрепления дислокаций в меди и молибдене [2], полученных

методом внутреннего трения.

Расчет точек закрепления дислокаций производился из экспериментальной зависимости внутреннего трения от амплитуды деформации. Облучение проводилось при температуре  $t = 40^\circ\text{C}$  до флюенса  $10^{17}$  эл/см $^2$  ( $E_0 = 1.8$  МэВ). Как видно, наблюдается неплохое согласие расчета с экспериментом (рис. 3).

При рассматриваемых энергиях электронов рождаются низкоэнергетические ПВА, поэтому для пространственного распределения дефектов можно получить достаточно простую и удобную формулу. Так как  $\bar{E}_2 \sim 200$  эВ, получаем  $\varepsilon \ll \text{kg}(\varepsilon) \ll 1$ , а

$$v(E_2) = 0.4(E_2/E_d). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) получим:

$$C_d(E_0, h) = 0.4 \frac{\bar{E}_2(E_0, h)}{\lambda_1(E_0)E_d}, \quad (4)$$

где  $\bar{E}_2(E_0, h) = \frac{E_{2\text{max}}}{E_d} \int_{E_2P(E_2)hE_2}^{E_0} E_2 dE_2$  - средняя энергия ПВА на глубине повреждения  $h$ .

Как видно из формулы (4), число пар Френкеля на данной глубине зависит от трех величин, имеющих определенный физический смысл: во-первых,  $C_d(E_0, h)$  пропорционально  $\bar{E}_2$  ПВА на рассматриваемой глубине (чем выше  $\bar{E}_2$ , тем большее число атомов он сместит); во-вторых, обратно пропорционально длине пробега  $\lambda_1$  на образование ПВА (чем больше  $\lambda_1$ , тем меньше вероятность взаимодействия) и, в-третьих, обратно пропорционально  $E_d$ . При малых значениях энергии  $E_0$  функция  $C_d(h)$  медленно убывает с глубиной, а при больших  $E_0$  на конце пробега резко спадает.

Рассчитаем относительную концентрацию пар Френкеля. Вычисления произведем для тонких фольг, т.е. когда потери  $\Delta E \ll E_0$ ; что соответствует начальному участку  $C_d(E_0, h)$  (рис. 3).

Формулы (2) и (4) дают число смещений, приходящихся на один падающий электрон на единицу пути (т.е. размерность  $C_d(E_0, h)$  обратная длине). Для полного числа смещений запишем:

$$N_d = C_d(E_0, h) \Delta h \Phi t S,$$

где  $\Delta h$  - толщина фольги;  $S$  - площадь поперечного сечения образца. С учетом полного числа атомов в образце  $N_{ат} = n_0 \Delta h S$  для относительной концентрации точечных дефектов получим:

$$C_d(E_0, h) = \frac{0.4 \Phi t \bar{E}_2(h)}{n_0 \lambda_1(E_0) E_d}. \quad (5)$$

Так как формула (5) справедлива для тонких фольг, в расчетах  $C_d$  можно использовать  $\bar{E}_2$ . Произведены вычисления  $C_d$  при различных энергиях  $E_0$  и дозе  $\Phi t = 10^{18}$  эл/см $^2$ .

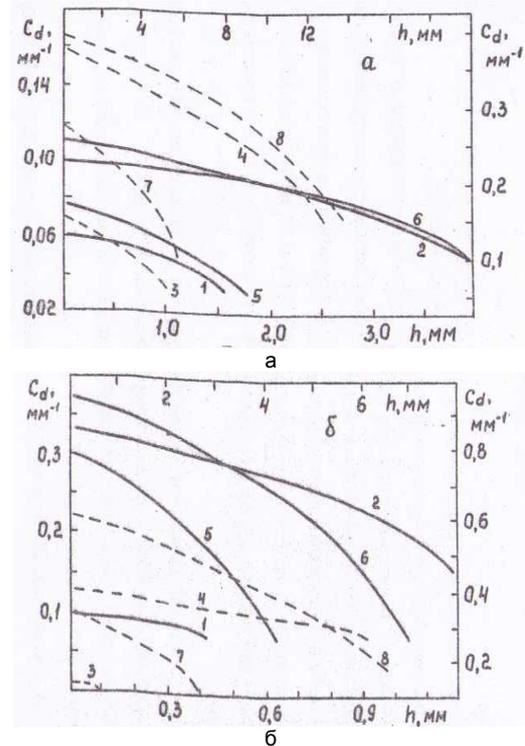


Рис. 2. Распределение дефектов по глубине: а - для Al(1-4) и Ti(5-8) в расчете на один падающий электрон; б - для Cu и Mo 1, 3 - 1 МэВ; 2, 4 - 2 МэВ (левая и нижняя оси); 5, 7 - 4 МэВ; 6, 8 - 10 (правая и верхняя оси)

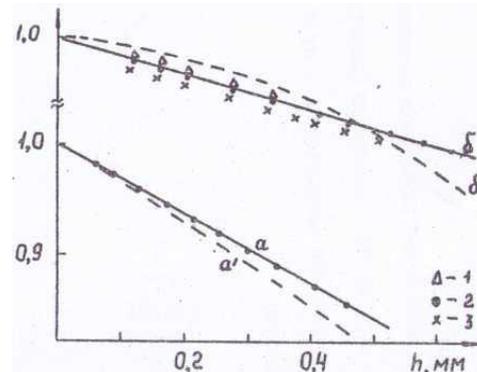


Рис. 3. Распределение точек закрепления дислокаций по глубине в Mo (а) толщиной  $H = 0.5$  мм и Cu (б) (1 -  $H = 0.3$  мм; 2 - 0.5 мм; 3 - 0.8 мм); а' и б' - расчетные зависимости концентрации точечных дефектов от глубины по КВ-методу для электронов ( $E_0 = 1.8$  МэВ)

Поскольку величины  $C_d(E_0, h)$ ,  $C_d(E_0)$  были рассчитаны только от первичных частиц, перейдем к вопросу образования дефектов вторичными электронами. Если известно дифференциальное сечение образования вторичных частиц, то можно определить их среднюю энергию в зависимости от  $E_0$ .

Воспользуемся дифференциальным сечением Меллера [3], преобразованным к передаваемой энергии  $E_3$  вторичных электронов:

$$\frac{d\sigma}{dE_3} = 2\pi_0^2 \frac{m_0 c^2 (E_0 + m_0 c^2)^2}{E_0 (E_0 + 2m_0 c^2)} \left[ \frac{1}{E_3^2} - \frac{m_0 c^2 (2E_0 + m_0 c^2)}{E_3 (E_0 - E_3) (E_0 + m_0 c^2)^2} + \frac{1}{(E_0 - E_3)^2} - \frac{1}{(E_0 + m_0 c^2)^2} \right] \quad (6)$$

где  $r_0 = 2.82 \cdot 10^{-13}$  см – классический радиус электрона.

Оценка числа взаимодействий  $i$  первичных частиц, приводящих к появлению вторичных электронов  $i \sim R/\lambda_{ii}$  ( $\lambda_{ii}$  – длина свободного пробега рассеяния, которая рассчитывалась с использованием сечения (6)), дает значения  $\sim 10^3 - 5 \cdot 10^3$ .

Таким образом, вторичные электроны дают вклад в дефектообразование, равный  $\sim 0.1 - 0.5$  по отношению к первичным частицам, в первом приближении этот вклад можно не учитывать, в частности при сравнении абсолютных значений концентрации дефектов. При решении же вопроса о наличии или отсутствии максимума в распределении  $C_d(E_0, h)$  этим вкладом пренебрегать нельзя.

Результаты расчетов  $C_d$  от  $E_0$  выполнены для различных металлов, в частности, данные для Al, отличающиеся от результатов [4]. Сравним наши расчеты с экспериментальными значениями по приросту остаточного электросопротивления  $\Delta\rho$  при низких температурах [5] ( $T \sim 20,4$  К). При этом  $\Delta\rho$  определялся по формуле:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \Delta\rho_f \frac{C_d(E_0)}{n_0 h d(E_0)} 100\%, \quad (7)$$

где  $\Delta\rho_f$  – прирост удельного электросопротивления. Формула (7) фактически аналогична формуле Мотта [3], которая справедлива только для равномерно распределенных по глубине вакансий и междоузельных атомов. В первом приближении (при таких дозах, когда дефекты не взаимодействуют между собой)  $\Delta\rho_f \approx \Delta\rho_v$ .

При расчетах  $\Delta\rho/\Phi t$  использовались следующие значения величин для Al и Cu:  $\Delta\rho_{Al} = 3.4 \cdot 10^{-6}$  Ом·см/ат.%,  $\Delta\rho_{Cu} = 1.3 \cdot 10^{-6}$  Ом·см/ат.%. Зависимости  $\Delta\rho(E_0)/\Phi t$  представлены на рисунке 4.

В интервале энергий электронов  $E_0 = 0.6 - 1.3$  МэВ (соответствующих эксперименту [5]) расчетные кривые отличаются от экспериментальных не более чем на 20 %.

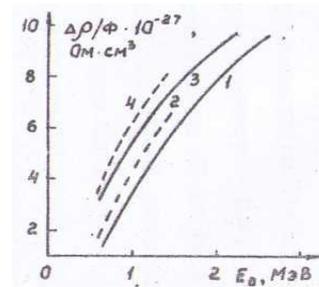


Рис. 4. Зависимость прироста остаточного электросопротивления в Cu (1) и Al (3) от энергии электронов; 2, 4 – эксперимент [5]

### Заключение

В рамках КВ-метода получены аналитические выражения для энергетических спектров ПВА и концентраций радиационных дефектов (пар Френкеля) и произведены их расчеты на ПЭВМ.

Сравнение расчетов по зависимости концентрации радиационных дефектов от глубины и от энергии первичных электронов дает удовлетворительное согласие с экспериментами по точкам закрепления дислокаций и электросопротивлению.

### Список литературы

1. Купчишин А.И., Потатий К.В., Шмыгалева Т.А. Расчет спектров ПВА и профилей радиационных дефектов от релятивистских электронов в металлах в рамках каскадно-вероятностного метода // ЭВМ и моделирование дефектов в кристаллах. Л.: изд. ФТИ АН СССР, 1982. С. 195–196.
2. Гусар О.Л., Зайкин Ю.А., Иванов М.С., Купчишин А.И. и др. Исследование точек закрепления дислокаций в молибдене, облученном электронами, по амплитудной зависимости внутреннего трения // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков: ХФТИ, 1983. Вып. 4/27. С. 79–83.
3. Аккерман А.Ф., Никитушев Ю.М., Ботвин Ю.А. Решение методом Монте-Карло задач переноса быстрых электронов в веществе. Алма-Ата: Наука, 1972. 162 с.
4. Мелькер А.И., Романов С.Н., Токмаков И.Л. Моделирование на ЭВМ образования пар Френкеля в твердых телах при прохождении релятивистских электронов // Физика и химия обработки материалов. 1979. Т. 2. С. 18–27.
5. Luccasson P.G., Walker R.M. Energy dependence of electron induced atomic displacements in Al, Ag, Cu, Fe, Ni // Disc. of the Faraday Soc. 1961. V. 31. P. 57–66.
6. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 291 с.

## CASCADE AND PROBABILITY THE METHOD AND ITS APPLICATION TO PROBLEMS OF GENERATION OF DEFECTS IN THE MATERIALS IRRADIATED WITH ELECTRONS

A.I. Kupchishin<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Kazakh national pedagogical university of Abay, 13 Dostyk, Almaty, Kazakhstan

<sup>2)</sup>Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, ankupchishin@mail.ru

Within a cascade and probability method processes of a defect formation in the materials irradiated with electrons are considered. Energy distributions of the primary beaten-out atoms and concentration of radiation defects in a number of metals are calculated. Comparison of calculations with the experimental data for internal friction and resistance is made and their satisfactory consent is received.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПО ГЛУБИНЕ ВАКАНСИОННЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ

А.И. Купчишин<sup>1, 2)</sup>, А.А. Купчишин<sup>1)</sup>, Т.А. Шмыгалева<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая,  
Достык 13, Алматы, Казахстан

<sup>2)</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан, [ankupchishin@mail.ru](mailto:ankupchishin@mail.ru)

Проведено моделирование на ЭВМ распределений по глубине вакансионных нанокластеров в железе и кремнии, облученных ионами углерода, азота, титана и др. Установлено, что концентрация нанокластеров  $C_k$  медленно возрастает с увеличением глубины материала, достигает максимума и затем резко спадает до нуля на конце пробега иона. С ростом энергии налетающей частицы максимум кривой уменьшается и сдвигается вправо по оси глубин.

## Введение

Создание новых материалов с уникальными свойствами является одной из приоритетных областей исследований как в физике, так и в технике. Все это в полной мере можно отнести к сфере производства наноматериалов и совершенствования нанотехнологий. Изучение свойств малых металлических частиц из сотен и тысяч атомов представляет большой интерес благодаря их возможному использованию в качестве конструкционных материалов, катализаторов, поверхностных наноструктур и т.д. Несомненным является тот факт, что свойства наноматериалов в значительной мере зависят от типа и концентрации составляющих их частиц. Исследование внутреннего строения свободных кластеров может играть ключевую роль в объяснении физических или химических особенностей материалов. Металлы и сплавы по-прежнему остаются основой конструкционных, инструментальных и других веществ, и важным фактором в формировании их свойств являются нанодфекты кристаллической решетки, возникающие, в частности, при облучении. В настоящее время исследования информативны в связи с развитием современной техники легирования поверхностей, например, в целях ее упрочнения, создания полупроводников с определенной структурой и т.п. Кроме этого, путем ионной бомбардировки может быть реализовано получение высококачественных, плотных металлических пленок и покрытий на подложках. Поиск и разработка таких материалов опираются на ясное понимание механизмов создания радиационных нанодфектов. Ранее нами был разработан каскадно-вероятностный метод моделирования процессов прохождения частиц через вещество и радиационных дефектов [1-3].

## Методика расчета

Для вычисления распределений по глубине нанокластеров в материалах, облученных ионами, нужно сначала рассчитать каскадно-вероятностные функции (КВФ). При рассмотрении многоканальных процессов взаимодействия заряженных частиц с твердым телом необходимо учитывать, в частности, полные потери энергии на ионизацию и возбуждение в процессе генерации первично-выбитых атомов.

Для ионов, образующих первично-выбитые атомы, зависимость аппроксимационной функции сечения от энергии, которая в свою очередь, зависит от глубины проникновения, представляется в следующем виде [1]:

$$\sigma(h) = \sigma_0 \left( \frac{1}{a(E_0 - kh)} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$ ,  $a$ ,  $k$  – коэффициенты аппроксимации, связанные с пробегом взаимодействия и коэффициентом удельных потерь энергии,  $E_0$  – энергия первичного иона.

Выражение для КВФ записывается в следующем виде:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{-1} \exp \left( -\frac{h-h'}{\lambda_0} \right) * \left[ \frac{\ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)}{ak} - (h-h') \right]^n \quad (2)$$

Для вычисления каскадно-вероятностной функции используется следующая модифицированная, удобная для расчета формула [1]:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \exp \left[ -\ln(n!) - n \times \ln(\lambda_0) - \frac{1}{\lambda_0 ak} \ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right) + \frac{h-h'}{\lambda_0} + \right. \\ \left. + n \ln \left( \frac{\ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)}{ak} - (h-h') \right) \right], \quad (3)$$

где  $n$  – число взаимодействий;  $h'$ ,  $h$  – глубины генерации и регистрации иона;  $\lambda_0 = 1/\sigma_0$ ;  $\lambda_0$  и  $\sigma_0$  – пробег и сечение взаимодействия.

Глубины наблюдений находились по таблицам параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей [4]. Далее производился расчет сечений взаимодействия по формуле Резерфорда [1]. Рассчитанные значения сечений аппроксимировались выражением (1). Согласие аппроксимационных и исходных кривых весьма хорошее. При подборе аппроксимационных кривых возникают некоторые особенности и сложности. Необходимо подобрать аналитическое выражение, описывающее рассчитанные сечения взаимодействий, задать начальные данные  $\sigma_0$ ,  $E_0$ ,  $a$ ,  $k$  в аппроксимационной формуле таким образом, чтобы оно наилучшим

образом описывало рассчитанные значения сечений и при этом было бы выше теоретическое корреляционное отношение.

## Результаты и их обсуждение

Аппроксимационные кривые зависимости  $\sigma$  от  $h$  для золота в кремнии приведены на рисунках 1, 2.

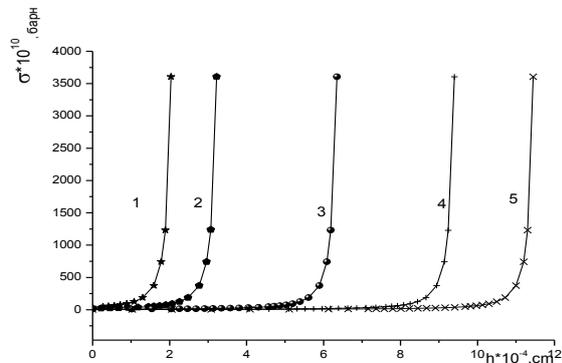


Рис. 1. Аппроксимационные зависимости модифицированного сечения каскадно-вероятностной функции для золота в кремнии:  $E_0 = 100(1), 200(2), 500(3), 800(4), 1000(5)$  кэВ; точки – расчетные данные, сплошные линии – аппроксимации

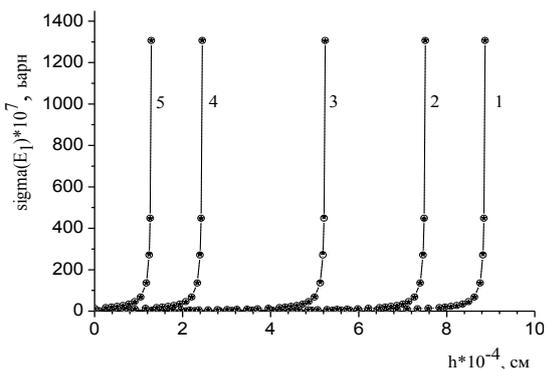


Рис. 2. Аппроксимации модифицированного сечения каскадно-вероятностной функции: для углерода в железе:  $E_0 = 1000(1), 800(2), 500(3), 200(4), 100(5)$  кэВ; точки – расчетные данные, сплошные линии – аппроксимации

Анализ расчетов показывает, что аппроксимационные кривые модифицированных сечений взаимодействия хорошо описываются формулой (1), что позволяет с высокой точностью рассчитывать КВ-функции для кремния и железа. При этом теоретическое корреляционное отношение колеблется в интервале от 0.99 до 0.9999.

Расчеты КВФ производились по формуле (3). Все расчеты производились с двойной точностью по всему интервалу глубин наблюдения. На рисунках 3, 4 представлены зависимости КВФ для титана в железе от числа взаимодействий  $n$  и глубины проникновения  $h$ . Результаты расчетов показывают, что КВФ в зависимости от  $h$  и от  $n$  возрастают, достигая максимума, затем убывают.

Далее необходимо вычислить концентрацию нанокластеров вакансионного типа в железе и кремнии при облучении ионами [5, 6]. Для расчета используется следующая формула:

$$c_k(E_0, h) = \frac{E_d (E_{2\max} - E_c)}{E_c (E_{2\max} - E_d)} \sum_{n=n_0}^{n_1} \int_{h-\lambda_2}^h \psi_n(h') \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_2}\right) \frac{dh'}{\lambda_1(h')\lambda_2}, \quad (4)$$

где  $E_d$  – пороговая энергия смещения,  $E_c$  – энергия первично-выбитого атома (ПВА), при которой количество смещенных атомов равняется числу атомов  $N_d$ , находящихся в зоне спонтанной рекомбинации,  $E_{2\max}$  – максимально возможная энергия, приобретенная атомом,  $\psi_n(h')$  – каскадно-вероятностная функция в модифицированном виде,  $\lambda_1(h')$  и  $\lambda_2$  – пробеги смещения ион- и атомных смещений.

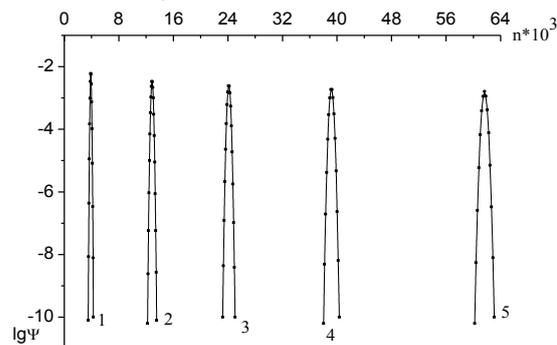


Рис. 3. Зависимость КВФ от числа взаимодействий для титана в железе:  $E_0 = 300$  кэВ (1–5);  $h = 1.0 \cdot 10^{-5}, 3.0 \cdot 10^{-5}, 5.0 \cdot 10^{-5}, 7.0 \cdot 10^{-5}, 9.0 \cdot 10^{-5}$  см

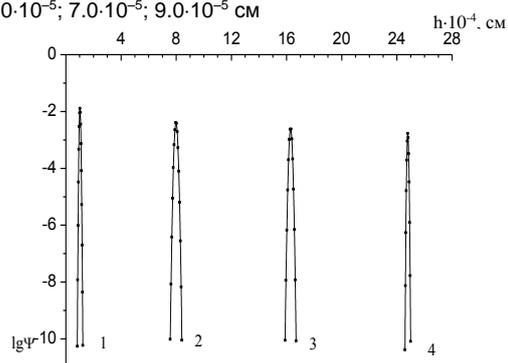


Рис. 4. Зависимость  $\psi_n(h', h, E_0)$  от глубины проникновения для титана в железе:  $E_0 = 700$  кэВ для  $n = 951; 8711; 22777; 54140$  (1-4)

Результаты расчетов представлены на рисунках 5-7.

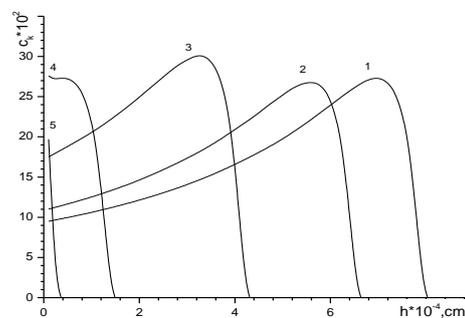


Рис. 5. Профили распределения по глубине нанокластеров вакансионного типа при ионном облучении для азота в железе:  $E_c = 50$  кэВ;  $E_0 = 1000$  (1), 800 (2), 500 (3), 200(4), 100(5) кэВ

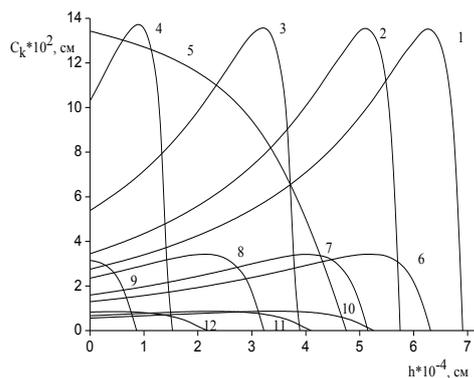


Рис. 6. Профили распределения по глубине нанокластеров вакансионного типа при ионном облучении для азота в кремнии:  $E_c = 50$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500, 200, 100$  кэВ (1-5);  $E_c = 100$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500, 200$  кэВ (6-9);  $E_c = 200$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500$  кэВ (10-12)

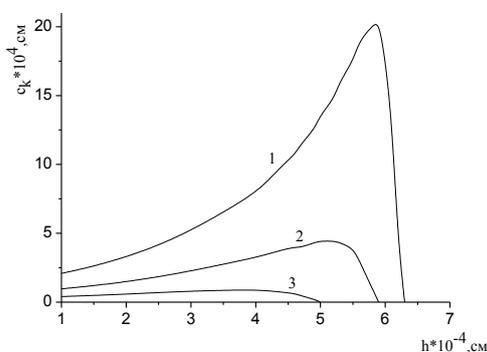


Рис. 7. Зависимость концентрации радиационных дефектов от глубины при ионном облучении для алюминия в железе:  $E_0 = 1000$  кэВ;  $E_c = 50$  (1), 100 (2), 200 (3) кэВ

## Заключение

Таким образом, проведено моделирование распределений по глубине нанокластеров вакансионного типа в железе и кремнии, облученных различными ионами. Предложены формулы для расчета аппроксимационных и каскадно-вероятностной функции и соответствующие алгоритмы, и рассчитаны распределения концентрации нанокластеров по глубине в железе и кремнии. Проведены расчеты КВФ для различных налетающих ионов в зависимости от числа взаимодействий и глубины проникновения частиц. Отмечены особенности подбора аппроксимационных выражений и поведения этих функций.

## Список литературы

1. Боос Э.Г., Купчишин А.А., Купчишин А.И., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод, решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. Монография. Алматы: КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби. 2015. 388 с.
2. Kupchishin A.I., Shmygalev E.V., Shmygaleva T.A., Jorabayev A.B. Relationship between Markov Chains and Radiation Defect Formation Processes by Ion Irradiation// Modern Applied Science. 2015. V. 9. № 3. P. 59–70.
3. Купчишин А.А., Купчишин А.И., Лисицын В.М., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Связь процессов радиационного дефектообразования при протонном облучении с цепями Маркова // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 9/2. С. 158–164.
4. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кулмаханов М.А., Темкин М.М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: БГУ им. В.И. Ленина. 1980. 300 с.
5. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УП Технопринт. 2001. 392 с.
6. Kupchishin A.I., Kupchishin A.A., Shmygalev E.V., Shmygaleva T.A., Plebaev K.B. Calculation of the spatial distribution of defects and cascade-probability functions in the materials// Journal of Physics: 552. 2014. P. 1–7.

## MODEL OPERATION ON THE COMPUTER OF DISTRIBUTIONS ON DEPTH OF VAKANSIONNY NANOCCLUSERS IN THE CONSTRUCTIONAL MATERIALS IRRADIATED WITH IONS

A.I. Kupchishin<sup>1, 2)</sup>, A.A. Kupchishin<sup>1)</sup>, T.A. Shmygaleva<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Kazakh national pedagogical university of Abay, 13 Dostyk, Almaty, Kazakhstan

<sup>2)</sup>Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, ankupchishin@mail.ru

Model operation on the computer of distributions on depth the vakansionnykh of nanoclusters in the iron and silicon irradiated with ions of carbon, nitrogen and titanium, etc. is carried out. It is established that concentration of nanoclusters  $C_k$  sluggishly increases with increase in depth of material, reaches a maximum and then sharply falls down to zero on the end of a run of an ion. With body height of energy of the flying particle the maximum of a curve decreases and moves on an axis of depths to the right.

## ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ЯДЕРНО-ЛЕГИРОВАННОМ КРЕМНИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ОБЛУЧЕНИЯ

В.В. Лукьяница

Белорусский государственный медицинский университет,  
пр. Дзержинского 83, 220116 Минск, Беларусь, *Lukyana.1952@mail.ru*

Исследовано влияние интенсивности электронного облучения на образование радиационных дефектов (РД) в ядерно-легированном кремнии (ЯЛК). Обнаруженные особенности накопления РД в ЯЛК обусловлены наличием в его объеме примесно-дефектных скоплений (ПДС), которые эффективно взаимодействуют с генерируемыми облучением вакансиями с образованием А-центров. Установлено, что при увеличении интенсивности облучения происходит изменение зарядового состояния вакансий, в силу чего эффективность их взаимодействия с ПДС резко уменьшается.

### Введение

Для повышения однородности распределения легирующей примеси в кристаллах в последнее время начал применяться метод трансмутационного или ядерного легирования кремния. Основной отличительной чертой этого метода является то, что легирующая примесь не вводится в исходный материал извне, а образуется в процессе нейтронного облучения непосредственно из атомов легируемого материала. Именно это, наряду с большой проникающей способностью нейтронов, обеспечивает высокую точность и однородность легирования кристаллов фосфором по реакции  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}$ .

Такой метод легирования кремниевых кристаллов в значительной мере удовлетворяет требованиям полупроводниковой промышленности с ее тенденциями к повышению степени интеграции активных элементов и увеличению выпуска мощных приборов при одновременном уменьшении их размеров.

Принимая во внимание противоречивость и крайнюю ограниченность литературных данных по воздействию ионизирующих излучений на ЯЛК [1-3] целью данной работы являлось исследование эффективности образования РД в ЯЛК при различных интенсивностях электронного облучения ( $J_e$ ).

### Методика

Использовались кристаллы ЯЛК и зонного n-Si (контрольный) с одинаковым удельным сопротивлением (100 Ом·см). Данные о концентрации носителей заряда получены из измерений эффекта Холла по стандартной методике на постоянном токе в постоянном однородном магнитном поле. В исходных и облученных кристаллах измерялись температурные зависимости концентрации носителей заряда, анализ которых позволяет получить информацию об энергетических уровнях РД и их концентрациях.

Исследуемые образцы облучались электронами с энергией 10 МэВ, причем один и тот же поток облучения набирался при различных интенсивностях из интервала от  $7 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости концентрации РД с «глубокими» ( $\geq E_C - 0.40$  эВ) и относи-

тельно «мелкими» ( $E_C - 0.17$  эВ) уровнями от интенсивности электронного ( $E_e \approx 10$  МэВ) облучения в ЯЛК и контрольном материале (зонный n-Si). При всех интенсивностях облучения дефекты с глубокими уровнями, как было установлено, представляют собой в основном Е-центры и дивакансии, а РД с уровнем  $\sim E_C - 0.17$  эВ – междоузельные комплексы  $\text{C}_i\text{-C}_s$  и А-центры.

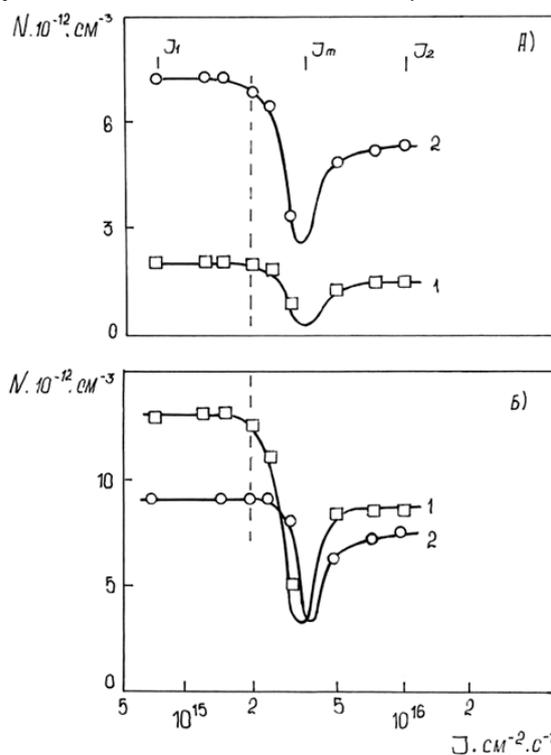


Рис. 1. Зависимости концентраций РД с уровнями  $\geq E_C - 0.40$  эВ (а) и  $E_C - 0.17$  эВ (б) от интенсивности электронного облучения. Кривые: 1 – ядерно-легированный кремний; 2 – зонный n-Si  $n_0 = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Phi = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Причем А-центры преимущественно образуются в ЯЛК. Из рис.1 видно, что характер представленных зависимостей в ЯЛК и контрольном материале одинаков, однако при всех значениях  $J_e$  накопление дефектов вакансионного типа (Е-центры, дивакансии) происходит эффективнее в контрольном материале. В то же время в ЯЛК более эффективно образуются РД с уровнями  $\sim E_C - 0.17$  эВ. Такое «дополнительное», по сравнению с контрольным материалом, накопление

этих РД в ЯЛК является результатом взаимодействия генерируемых облучением вакансий и примесно-дефектных скоплений, присутствующих в ЯЛК.

Обращает на себя внимание также тот факт, что разность концентраций РД как с уровнями  $\sim E_c - 0.40$  эВ (рис. 1а), так и РД с уровнями  $\sim E_c - 0.17$  эВ (рис. 1б), образующихся соответственно в контрольном материале и ЯЛК, выше при малых интенсивностях облучения ( $J_1$ ), чем при больших ( $J_2$ ). Отмеченный факт свидетельствует о том, что процесс накопления РД в ЯЛК обладает особенностями, проявляющимися при изменении интенсивности облучения. На, это же указывает наблюдаемое в ЯЛК при  $J = J_m$  смещение начала уменьшения концентрации РД с «мелкими» ( $\sim E_c - 0.17$  эВ) и «глубокими» уровнями соответственно в сторону меньших и больших  $J_e$  по сравнению с контрольным материалом.

Подобные по характеру особенности проявляются и в случае накопления дефектов в ЯЛК, облученном различными интенсивностями  $\gamma$ -квантов  $^{60}\text{Co}$ . В частности, полученные для ЯЛК зависимости концентрации РД с уровнями  $\sim E_c - 0.17$  эВ (комплексы  $C_1 - C_S + A$ -центры) и  $\sim E_c - 0.40$  эВ (Е-центры) от  $J_\gamma$  по своему характеру аналогичны зависимостям  $N_{C_1 - C_S} = f(J_\gamma)$  и  $N_E = f(J_\gamma)$  для малодислокационного зонного n-Si [4]. Однако в ЯЛК для такого же потока облучения ( $\Phi = 1.75 \cdot 10^7$  Р) не только концентрации, но и наклоны кривых для РД с уровнем  $\sim E_c - 0.17$  эВ больше, а для Е-центров – меньше.

Зависимость эффективности образования дефектов различной природы от интенсивности облучения вызвана изменением скорости аннигиляции первичных РД из-за их перезарядки [4]. С учетом этого будет логичным связать наблюдаемые в ЯЛК особенности накопления РД также с изменением зарядового состояния первичных РД. Более того, все отмеченные экспериментальные факты находят объяснение с единой точки зрения, если предположить, что происходящее с ростом  $J_e$ , например, при переходе от  $J_1$  к  $J_2$  (рис. 1.), изменение зарядового состояния вакансии приводит к уменьшению эффективности взаимодействия вакансий с ПДС. Действительно, доминирующим стоком для свободных вакансий в контрольном материале является фосфор замещения, в связи с чем изменение зарядового состояния вакансии не оказывает существенного влия-

ния на накопление Е-центров. Иначе обстоит дело в ЯЛК, где присутствующие в объеме кристалла ПДС составляют значительную конкуренцию фосфору по захвату свободных вакансий. При изменении зарядового состояния вакансиями эффективность их захвата ПДС уменьшается, что должно сопровождаться в ЯЛК снижением скорости образования А-центров и одновременным увеличением концентрации Е-центров при переходе от  $J_1$  к  $J_2$ . Это повлечет за собой уменьшение разности концентраций как РД с уровнями  $\sim E_c - 0.17$  эВ, так и РД с уровнями  $\sim E_c - 0.40$  эВ, образующихся при  $J_1$  и  $J_2$  соответственно в ЯЛК и контрольном материале, что и наблюдается на опыте (рис. 1). С другой стороны, уменьшение скорости образования А-центров, происходящее в ЯЛК при переходе от  $J_1$  и  $J_2$  и начинающееся при  $J = J_m$ , выражается на эксперименте (рис. 1б) как небольшое смещение в сторону меньших значений  $J_e$  зависимости  $N_{0.17} = f(J_e)$  (кривая 1) по сравнению с контрольным материалом (кривая 2). По аналогичной причине зависимость от  $J_e$  для Е-центров и дивакансий смещается в противоположную сторону.

### Заключение

Таким образом, наблюдаемые на опыте особенности накопления РД в ЯЛК при увеличении интенсивности электронного и гамма-облучения связаны с перезарядкой генерируемых облучением вакансий. Отсюда следует, что в ЯЛК взаимодействие вакансий и ПДС осуществляется посредством не только упругих, но и электрических полей.

### Список литературы

1. Дидковский А.П., Саакова А.К., Хиврич В.И. Некоторые электрические свойства высокоомного радиационно-легированного кремния // Физ. и техн. полупроводников. 1976. Т. 10. № 3. С. 543–545.
2. Савин Э.П. Влияние  $\gamma$ -облучения на электрические свойства кремния, легированного серой, и нейтронно-легированного кремния // Физ. и техн. полупроводников. 1979. Т. 13. № 4. С. 833–836.
3. Лугаков П.Ф., Лукьяница В.В. Природа дефектов и особенности их образования при облучении нейтронно-легированного кремния // Физ. и техн. полупроводников. 1983. Т. 17. № 9. С. 1601–1603.
4. Лугаков П.Ф., Лукьяница В.В. Образование радиационных дефектов в Si при изменении интенсивности облучения гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы. 1984. Вып. 7. С. 69–71.

## THE FEATURES OF THE ACCUMULATION OF DEFECTS IN NUCLEAR-DOPED SILICON WHILE CHANGING THE IRRADIATION INTENSITY

V. Lukyanitsa

Belarusian state medical University, 83 Dzerzhinskogo ave., 220116 Minsk, Belarus, Lukyan.1952 @ mail.ru

The influence of the electron irradiation intensity on the formation of radiation defects (RD) in nuclear-doped silicon (NDSi) was investigated. The results were obtained by measuring of the temperature dependencies of Hall Effect. Peculiarities of the RD accumulation occur in NDSi because of the presence of impurity-defect clusters (IDC) in the volume of crystals. These IDC effectively interact with the radiation-generated vacancies with the formation of A-centers. The considerable decrease of the interaction efficiency of IDC with vacancies owing to the change in their charge state with increasing irradiation intensity was established.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ n-Ge, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

С.В. Лунев<sup>1)</sup>, А.И. Зимич<sup>1)</sup>, Н.В. Хвыщун<sup>1)</sup>, В.Т. Маслюк<sup>2)</sup>, И.Г. Мегела<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Луцкий национальный технический университет,

ул. Львовская, 75, 43018 Луцк, Украина, luniovser@mail.ru,

<sup>2)</sup>Институт электронной физики НАН Украины,

ул. Университетская 21, 88017 Ужгород, Украина, volodymyr.maslyuk@gmail.com

Исследован изотермический отжиг монокристаллов n-Ge, облученных быстрыми электронами. Полученные эффекты отжига объясняются ростом концентрации А-центров за счет генерации вакансий, которые образуются при отжиге ядер разупорядочных областей. На основе экспериментальных измерений и предложенной математической модели кинетики отжига рассчитана энергия активации и частотный фактор дефектов, вводимых при электронном облучении, для монокристаллов n-Ge.

### Введение

Электрофизические свойства облученных монокристаллов Ge и Si определяются, в основном, наличием разного рода вторичных радиационных дефектов, возникающих в результате квазихимических реакций между вакансиями, межузельными атомами и атомами химических примесей. Более изучена сегодня микроструктура и энергетические спектры радиационных дефектов в Si по сравнению с Ge, что, в первую очередь, связано с ограниченностью использования ЭПР для этого материала [1]. Например, комплекс вакансия-кислород (VO), или А-центр является хорошо изученным дефектом в кристаллах Si, а идентификация А-центра в Ge более затруднена. По данным исследований [2, 3], наблюдается разброс по температурам отжига (от 50 °С до 150 °С) полосы поглощения при  $620 \text{ см}^{-1}$ , которую связывают с А-центром, что, в свою очередь, делает неоднозначным контроль А-центра по данной полосе и указывает на ее возможную принадлежность лишь одному из зарядовых состояний этого комплекса.

Как известно, отжиг используется для восстановления электрофизических свойств облученных полупроводников. Конечная цель отжига - установление энергии активации процесса отжига и частоты прыжков дефекта на сток, а также выяснить возможность образования новых дефектов. Данная задача может значительно усложняться при наличии дефектов разного сорта, которые отжигаются в близком диапазоне температур, а также при генерации нового типа дефектов. В таких случаях нужно создавать математические модели, которые будут учитывать как процессы отжига, так и генерации дефектов разного рода. Построение же адекватных теоретических моделей отжига радиационных дефектов предоставит научно-методические рекомендации инженерам и ученым, которые работают в области радиационных технологий полупроводников, по созданию полупроводниковых приборов и сенсоров с заранее заданными свойствами.

Поэтому интересным, как с теоретической, так и практической точек зрения является исследование процессов отжига радиационных дефектов в монокристаллах Ge.

### Экспериментальные результаты и теоретические расчеты

В предыдущей нашей работе [4] проводились измерения эффекта Холла для облученных различными дозами электронов, энергией 10 МэВ, монокристаллов n-Ge, легированных сурьмой с концентрацией  $N_d = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При дозе облучения  $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  эффективно вводились радиационные дефекты, для которых в исследуемой области температур проявлялся глубокий уровень  $E_c - 0.27 \text{ эВ}$ , что принадлежит А-центру [5]. Автор работы [5] точечный дефект в Ge с аналогичным энергетическим спектром моделирует как комплекс, который состоит из вакансии, атома кислорода и двух межузельных атомов германия ( $\text{VOI}_{2\text{Ge}}$ ). Сравнительный анализ температурных зависимостей холловской подвижности, полученных экспериментально и рассчитанных теоретически, показывает, что кроме точечных дефектов в этих же монокристаллах n-Ge при вышеуказанных условиях облучения образуются разупорядоченные области [6].

Целью данной работы является определение энергии активации отжига и частотного фактора А-центров и разупорядоченных областей, которые вводились при электронном облучении монокристаллов n-Ge. Поэтому нами был проведен изотермический отжиг при температурах 433 и 448 К и осуществлено измерение температурных зависимостей постоянной Холла для облученных образцов n-Ge после отжига.

Образование нового типа электроактивных дефектов с иным энергетическим спектром после отжига не было обнаружено. На основе полученных экспериментальных результатов из решений уравнений электронейтральности была вычислена концентрация А-центров в отожженных образцах германия. Нелинейный характер зависимости концентрации А-центров при температурах отжига  $T_1 = 433 \text{ К}$  и  $T_2 = 448 \text{ К}$  от времени отжига в полулогарифмическом масштабе свидетельствует о том, что кинетика отжига дефектов в нашем случае не может быть описана простым экспоненциальным законом, используемым при описании кинетики отжига дефектов одного типа:

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где  $N$  - концентрация дефектов после отжига,  $N_0$  - концентрация дефектов до отжига,  $t$  - время отжига,  $\tau$  - среднее время жизни дефекта.

При облучении монокристаллов n-Ge электронами энергией 10 МэВ кроме точечных дефектов начинают образовываться также разупорядоченные области. Разупорядоченная область представляет собой макроскопическое включение сферической формы, ядро которого состоит из дефектов вакансионного типа. Высокая концентрация вакансий в ядре разупорядоченной области и гораздо меньше за его пределами вызывает диффузию вакансий в проводимую матрицу монокристалла Ge. Диффундирующие вакансии, образованные при отжиге ядра разупорядоченной области, могут снова вступать в квазихимические реакции с кислородом и межузельными атомами германия и создавать новые А-центры. Поэтому для нашего случая кинетику отжига можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dN_A}{dt} = \frac{N_V}{\tau_1} - \frac{N_A}{\tau_2}, \\ \frac{dN_V}{dt} = \frac{N_V}{\tau_1} + \frac{N_A}{\tau_2}. \end{cases} \quad (2)$$

где  $N_A$ ,  $N_V$  - концентрации А-центров и вакансий, которые образовались в процессе отжига разупорядоченной области для любого момента времени,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  - среднее время жизни вакансии, образованной из разупорядоченной области и А-центра соответственно.

Исключив  $N_V$  и решив систему (2) получим:

$$N_A(t) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t}, \quad (3)$$

где,  $k_1 = \frac{-(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1) + \sqrt{(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1)^2 + \frac{8\tau_1}{\tau_2}}}{2\tau_1}$ ,  $k_2 = \frac{-(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1) - \sqrt{(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1)^2 + \frac{8\tau_1}{\tau_2}}}{2\tau_1}$ .

Записав уравнения (3) для двух различных времен изотермического отжига  $t_1$  и  $t_2$ , получим следующую систему уравнений для нахождения:  $\tau_1$  и  $\tau_2$ :

$$\begin{cases} N_A(t_1) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t_1} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t_1}, \\ N_A(t_2) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t_2} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t_2}. \end{cases} \quad (4)$$

Концентрация А-центров для различных времен отжига  $N_A(t_1)$  та  $N_A(t_2)$  находилась при решении уравнения электронной нейтральности [4], учитывая холловские измерения концентрации электронов в зоне проводимости для отожженных образцов.

## DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF ANNEALING OF RADIATION DEFECTS IN SINGLE CRYSTALS n-Ge, IRRADIATED BY THE FAST ELECTRONS

Sergiy Luniov<sup>1</sup>, Andriy Zimych<sup>1</sup>, Mykola Khvyschun<sup>1</sup>, Volodymyr Masliuk<sup>2</sup>, Ivan Megela<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Lutsk National Technical University, 75 Lvivska str., 43018 Lutsk, Ukraine, luniovser@mail.ru  
<sup>2</sup>Institute of electronic physics NAS of Ukraine,  
 21 Universitetska str., 88017 Uzhghorod, Ukraine, volodymyr.maslyuk@gmail.com

The isothermal annealing of n-Ge single crystals, irradiated by the fast electrons, was studied. The isothermal annealing of

Запишем выражения для среднего времени жизни А-центра и вакансии для двух разных температур отжига  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\tau_1(T_1) = \frac{1}{\nu_1} e^{\frac{E_{a1}}{kT_1}}, \quad \tau_1(T_2) = \frac{1}{\nu_1} e^{\frac{E_{a1}}{kT_2}}, \quad (5)$$

$$\tau_2(T_1) = \frac{1}{\nu_2} e^{\frac{E_{a2}}{kT_1}}, \quad \tau_2(T_2) = \frac{1}{\nu_2} e^{\frac{E_{a2}}{kT_2}}, \quad (6)$$

где  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  - энергия активации отжига и частотный фактор разупорядоченной области и А-центра соответственно.

В результате решений уравнений (5) и (6) получим, что:

$$E_{a1} = 0,92 \text{ эВ}, \quad \nu_1 = 2,52 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \quad E_{a2} = 1,04 \text{ эВ}, \\ \nu_2 = 1,07 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$$

## Заключение

Исследование изотермического отжига в облученных быстрыми электронами монокристаллах n-Ge показали, что кинетика процесса отжига не может быть описана реакциями первого порядка, поскольку одновременно происходит как отжиг А-центров, так и разупорядоченных областей. Генерация вакансий, диффундирующих с разупорядоченных областей, влечет за собой также и генерацию А-центров.

Как было показано авторами работы [7], отжиг комплексов VO в германии после облучения  $\gamma$ -квантами происходил в диапазоне 383-403 К. Полученные значения энергии активации этого дефекта и частотного фактора авторами [7] оказались равными 0.94 эВ и  $4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  соответственно. В нашем же случае энергия активации А-центра 1.04 эВ и частотный фактор  $1.07 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , что свидетельствует о большей термической стойкости VOI<sub>2Ge</sub>, чем VO.

## Список литературы

1. Литвинов В.В., Мурич Л.И., Линдстром Дж.Л. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 658.
2. Baldwin J.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 3. P. 793-795.
3. Whan R.E. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 37. № 6. P. 2435-2439.
4. Luniov S.V., Zimych A.I., Nazarchuk P.F., et al. // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2016. V. 17. №1. P. 47.
5. Dolgolenko A.P. // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2013. V. 14. № 4. P. 377-383.
6. Luniov S., Zimych A., Nazarchuk P., et al. // Journal of physical studies. 2015. V. 19. № 4. P. 4704.
7. Литвинов В.В., Уренев В.И., Шершель В.А. // ФТП. 1983. Т. 17. № 9. С. 1623-1626.

n-Ge single crystals irradiated with fast electrons was studied. Based on the obtained temperature dependences of the Hall constant, with decisions of electroneutrality equations solutions, concentration of radiation defects, which belong A-centers, in irradiated single crystals n-Ge before and after annealing has been calculated. The given effects of the annealing are explained by the increasing concentration of A-centers owing to the generation of vacancies, which are formed at the annealing of kernels of regions disordering. Based on the experimental measurements and the proposed mathematical model of annealing kinetics, the activation energy and the frequency factor of the defects, introduced at the electron irradiation, for n-Ge single crystals are calculated.

## ОСОБЕННОСТИ ОТЖИГА Е-ЦЕНТРОВ (КОМПЛЕКСОВ ВАКАНСИЯ-ФОСФОР) В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫМ СОСТАВОМ

И.Ф. Медведева<sup>1)</sup>, Л.И. Мурын<sup>2)</sup>, В.П. Маркевич<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
Минск, Беларусь, medvedeva@ifftp.bas-net.by

<sup>1)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, murin@ifftp.bas-net.by

<sup>3)</sup>Университет г. Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk

Методами эффекта Холла и DLTS исследованы особенности отжига комплексов вакансия-фосфор (Е-центров) в кристаллах кремния с различным содержанием примесных атомов фосфора и кислорода. Установлено, что доминирующим механизмом отжига Е-центров, находящихся в нейтральном зарядовом состоянии, является диссоциация с появлением подвижной вакансии и последующим образованием А-центров (комплексов вакансия-кислород) и дефектов с акцепторным уровнем у  $E_c - 0.21$  эВ, идентифицированных как пара атомов углерода в узлах решетки ( $C_s - C_s$ ).

### Введение

Е-центр (комплекс вакансия-легирующая примесь V группы) является одним из основных и наиболее изученных радиационных дефектов (РД) в кремнии, полученном методом зонной плавки [1]. Е-центр наблюдался методом ЭПР в нейтральном зарядовом состоянии при положении уровня Ферми глубже, чем  $E_c - 0.40$  эВ [2]. Акцепторные уровни Е-центров расположены у  $E_c - 0.45$  эВ [1]. Лишь недавно было установлено, что этот комплекс обладает и донорным состоянием (уровень у  $E_v + 0.27$  эВ) [3].

Е-центр отжигается в области температур 100 - 200°C. Значение энергии активации ( $E_a$ ) отжига зависит от вида примеси (P, As, Sb), участвующей в образовании комплекса и зарядового состояния дефекта [1-6]. Для Е-центра в нейтральном состоянии в кремнии, легированном фосфором, величина  $E_a$  определена как  $0.95 \pm 0.03$  эВ. Однако до сих пор в литературе отсутствует единая точка зрения на механизм отжига этого центра [1-6]. В связи с тем, что энергия активации отжига, определенная из электрических измерений, совпадает с энергией переориентации дефекта, полученной методом ЭПР, а энергия связи комплекса P-V в отрицательно заряженном состоянии превосходит энергию переориентации на 0.2-0.3 эВ, предполагается, что переориентация Е-центра может приводить к его миграции как целого на сток. В то же время дообразование А-центров (комплексов вакансия-кислород) [5] при отжиге Е-центров свидетельствует о том, что последние при отжиге диссоциируют, что приводит к появлению свободных вакансий. Поскольку до сих пор не ясно, в каких случаях и какой из этих механизмов реализуется, то для решения данной проблемы требуется проведение дальнейших исследований.

### Методика эксперимента

Исследовались образцы из трех кристаллов n-Si, полученных методом зонной плавки: 1) с концентрацией фосфора  $N_p \cong 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и удельным сопротивлением  $\rho = 45 \text{ Ом см}$  (Si-45), 2) с  $N_p \cong 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $\rho = 10 \text{ Ом см}$  (Si-10) и 3) с  $N_p \cong 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho = 1 \text{ Ом см}$  (Si-1). Концентрация кислорода (ИК-измерения) составляла:  $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$  для Si-45 и Si-1, и  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для Si-10. Образцы облучались электронами с энергией 4 и 6 МэВ при  $T = 273 \text{ К}$ . Изохронный и изотермический отжиги проводились на воздухе. Концентрация РД и их характеристики определялись методом DLTS, а также из анализа температурных (77 - 400 К) зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основными РД, введенными при облучении в исследуемых материалах являлись центры с уровнями  $E_c - 0.12$  эВ ( $C_i$ ) [7],  $E_c - 0.16$  эВ ( $C_i - C_s$ ) [7,8],  $E_c - 0.185$  эВ (А-центры) [1],  $E_c - 0.21$  эВ (диваканси) [9] и  $E_c - 0.40$  эВ (Е-центры) [1].

В образцах Si-45 образование А-центров не наблюдалось и эффективности введения комплексов  $C_i - C_s$  и Е-центров практически совпадали. Концентрация введенных А-центров в Si-10 составляла величину  $\sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , в то время как  $N_{C_i} \sim 1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $N_E \sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . На рисунке 1 а, б приведены зависимости доли неотожженных дефектов с глубокими ( $E_c - 0.40$  эВ) уровнями (кр. 1) и уровнями в интервале  $E_c - (0.12-0.21)$  эВ (кр. 2) от  $T_{отж}$  для образцов Si-45 (рис. 1а) и Si-10 (рис. 1б). В образцах Si-Е-центр отжигается в одну стадию в интервале  $T_{отж} = 100-150^\circ\text{C}$  (рис. 1а, кр.1). Процесс исчезновения Е-центров соответствует характеру отжига РД с

глубокими уровнями ( $E_C - 0.40$  эВ) в «бескислородном» n-Si [1]. Суммарная концентрация дефектов с уровнями в интервале  $E_C - (0.12 - 0.21)$  эВ при отжиге в области температур 20 - 200°C остается постоянной (рис. 1а, кр.2), т.к.  $C_i$  захватываются углеродом замещения  $C_s$  и при этом образуются комплексы  $C_i - C_s$  с уровнем  $E_C - 0.16$  эВ [7]. Эти дефекты устойчивы до  $T \sim 240-300^\circ\text{C}$  [7, 8]. Однако проведенный анализ ТЗКН показывает, что при  $T = 100 - 150^\circ\text{C}$  концентрация комплексов с уровнем  $E_C - 0.16$  эВ уменьшается (кр. 3, рис. 1а) и при этих же температурах образуются дефекты с уровнем  $\sim E_C - 0.20$  эВ (кр. 4).

В образцах Si-10 при отжиге РД с глубокими уровнями (рис. 1б, кр. 1) в интервале  $T_{\text{отж}} = 40 - 120^\circ\text{C}$  обнаружены стадии отрицательного и положительного отжига [10], а при  $T_{\text{отж}} = 120 - 160^\circ\text{C}$  - стадия, соответствующая отжигу E-центров.

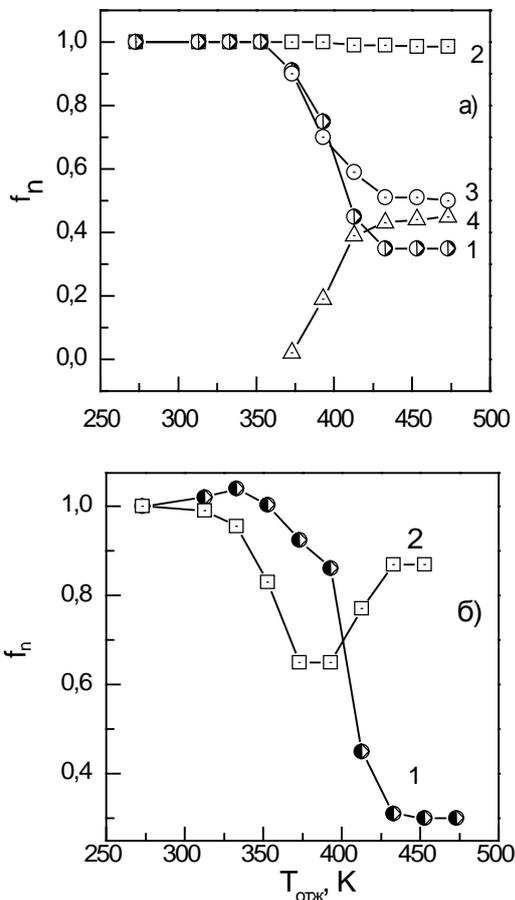


Рис. 1. Зависимости доли неотожженных дефектов с глубокими уровнями, определенных как  $f_n = (n_o - n_{\text{отж}}) / (n_o - n_{\text{обл}})$  (кривые 1) и доли неотожженных дефектов со средними уровнями ( $f_n = N_{\text{отж}} / N_{\text{обл}}$ ) (кривые 2) от температуры изохронного отжига в облученных при  $T = 273\text{K}$  кристаллах Si-45 ( $\Phi_{\text{обл}} = 4 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ ) (а) и -Si-10 ( $\Phi_{\text{обл}} = 7 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$ ) (б). Кривая 3 соответствует отжигу E-центров в Si-45, кривая 4 - образованию РД с уровнем  $E_C - 0.20$  эВ

Несколько иначе, по сравнению с отжигом дефектов с уровнями в интервале  $E_C - (0.12 - 0.21)$  эВ в Si-45, отжигаются эти дефекты в Si-10

(рис. 1б, кр.2). В интервале  $T_{\text{отж}} = 40 - 90^\circ\text{C}$  наблюдается отжиг  $C_i$  с образованием  $C_i - C_s$ . Однако следует отметить, что концентрация образующихся  $C_i - C_s$  значительно меньше концентрации исчезающих  $N_{C_i}$ , т.к. часть  $C_i$  уходит на другие стоки, в том числе на атомы кислорода ( $O_i$ ) [11]. Образующиеся комплексы  $C_i - O_i$  методом Холла в n-Si не наблюдаются (глубокие доноры с уровнем  $\sim E_V + 0.35$  эВ) [11]. В то же время в интервале температур 120-160°C, для которого характерен отжиг E-центров, наблюдается дообразование центров со средними уровнями ( $\sim E_C - 0.18$  эВ). Учитывая тот факт, что в Si-10 при облучении электронами образуются E- и A-центры с одинаковой эффективностью введения, можно предположить, что при отжиге E-центр диссоциирует на P и V, а подвижная, вакансия, захватываясь атомами кислорода, участвует в дообразовании A-центров.

Впервые Уоткинсом и Корбетом методом ЭПР при отжиге в облученном n-Si E-центров обнаружено увеличение концентрации A-центров [2]. Позднее Эвверей [12] при изучении отжига комплекса (V-As), а также Барнес и Самара [6] при изучении отжига комплекса (P-V) методом DLTS обнаружили дообразование A-центров. Авторы не наблюдали строгой пропорциональности в этом процессе, а именно увеличение концентрации образующихся A-центров не соответствовало уменьшению концентрации отжигающихся E-центров. Подобная особенность обнаружена и нами при исследовании образцов Si-10 как при изохронном (рис. 1б, кр. 2), так и при изотермических отжигах, проводимых при температурах 125, 130, 135 и 140°C (рис. 2).

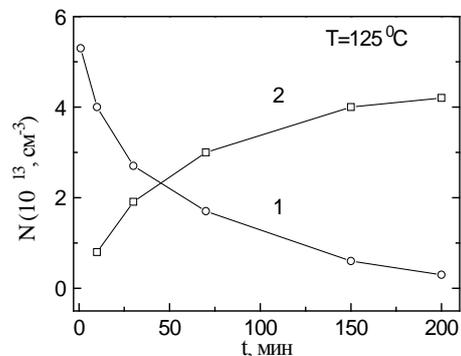


Рис. 2. Изменение концентрации E-центров (кривая-1) и дефектов со средними уровнями ( $E_C - 0.16$  эВ) (кривая 2) в процессе изотермического отжига при  $T=125^\circ\text{C}$  в образцах Si-10

Уменьшение концентрации комплекса с уровнем  $E_C - 0.16$  эВ при  $T_{\text{отж}} = 100 - 150^\circ\text{C}$  в образцах кремния Si-45 связано с отжигом E-центров. Следует отметить, что для всех исследуемых материалов с концентрацией фосфора от  $10^{13} - 10^{15} \text{см}^{-3}$  всегда (при различных температурах и временах отжига) наблюдалась корреляция между уменьшением концентрации E-центров и дефектов с уровнем  $E_C - 0.16$  эВ.

Аналогичные процессы наблюдались методом DLTS и в облученных образцах Si-1. В процессе изотермического отжига ( $T=175^\circ\text{C}$ ): снижение

концентрации E-центра сопровождается уменьшением концентрации комплекса  $C_i-C_s$  и формированием нового дефекта с уровнем  $E_c-0.21$  эВ (рис. 3).

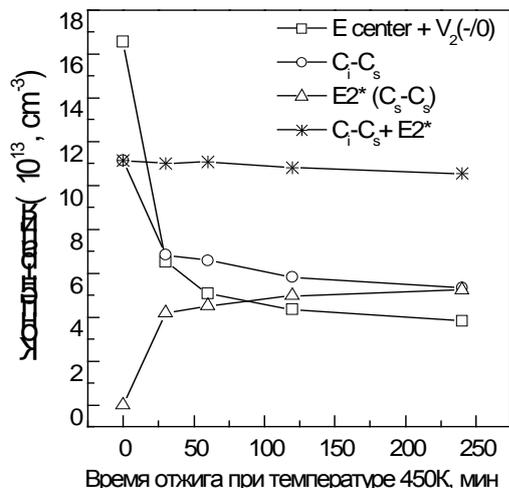


Рис. 3. Изменение концентрации дефектов в облученных электронами образцах Si-1 при изотермическом отжиге ( $T = 175$  °С.  $\Phi = 1 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>).

Можно предположить, что при отжиге E - центр диссоциирует, что приводит к появлению свободной вакансии. Вакансия, передвигаясь по кристаллической решетке, может взаимодействовать с комплексом  $C_i-C_s$ , трансформируя его в  $C_s-C_s$ . Комплекс  $C_s-C_s$  был недавно идентифицирован методами ЭПР и ИК поглощения [13, 14]. Авторы [14] отмечали, что основным механизмом формирования комплекса  $C_s-C_s$  может быть взаимодействие подвижной V с центром  $C_i-C_s$ .

В Si-10, когда стоками могут быть присутствующие атомы  $O_i$ , при диссоциации E - центра на P и V, последняя захватывается кислородом с образованием A-центра, дообразование которого мы и наблюдали в этом материале. Нельзя также исключить и присутствие в некоторой степени в Si-10 механизма миграции как целого на сток [15], с чем, по-видимому, и связана неполная перекачка отжигающихся E-центров в A-центры.

## SOME FEATURES OF THE E-CENTRE ANNEALING IN IRRADIATED Si CRYSTALS WITH DIFFERENT DEFECT-IMPURITY CONTENT

I.F. Medvedeva<sup>1</sup>, L.I. Murin<sup>2</sup>, V.P. Markevich<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus, medvedeva@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus, murin@ifftp.bas-net.by

<sup>3</sup>University of Manchester, Manchester UK, Markevich@manchester.ac.uk

The generation and annihilation of defects upon electron irradiation and subsequent annealing have been studied by Hall effect and DLTS techniques in phosphorus-doped silicon crystals which were grown by the vacuum float zone technique. It was found that the disappearance of phosphorus-vacancy pairs in the temperature range of 125-175 °C is accompanied by a significant reduction in the concentration of  $C_i-C_s$  complexes and formation of a defect with an acceptor level at  $E_c-0.21$  eV. The level was assigned to a pair of substitutional carbon atoms ( $C_s-C_s$ ), which is formed when the free vacancy released upon E centre annealing is captured by the  $C_i-C_s$  complex. In samples containing some amount of oxygen the formation of A-centres has been observed upon disappearance of the phosphorus-vacancy pairs.

## Заключение

Таким образом, можно сделать вывод: доминирующим механизмом отжига E-центров в кристаллах Si является диссоциация на P и V с последующим дообразованием A-центров в кислородосодержащих кристаллах и комплексов  $C_s-C_s$  - в бескислородных. Присутствие механизма миграции как целого на сток, во всех исследуемых образцах Si, не исключается.

## Список литературы

1. Вашилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.
2. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev. 1964. V. 134. № 5A. P. 1359-1377.
3. Nylandsted Larsen A., Mesli A., Bonde Nielsen K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 10. P. 106402(1-4).
4. Kimerling L.C., Deangelis H.M., Diebold J.W. // Solid State Communications. 1975. V. 16. № 1. P. 171-174.
5. Barnes C.E., Samara C.T. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. № 14. P. 934-936.
6. Emtsev V.V., Abrosimov N.V., Kozlovskii V.V. et al. // ФТП. 2016. Т. 50. № 10. С. 1313-1319.
7. Литвинко А.Г., Макаренко Л.Ф., Мурин Л.И., Ткачев В.Д. // ФТП. 1980. Т. 14. № 4. С. 776-480.
8. Kimerling L.C., Fsom M.T., Benton J.L., Drevinsky P.J. // Mater. Sci. Forum. 1988. V. 38-41. P.141-150.
9. Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Медведева И.Ф., Мурин Л.И. // ФТП. 1992. Т. 26. № 11. С. 2006-2010.
10. Березина Г.М., Каструбай И.Ф., Коршунов Ф.П., Мурин Л.И. // ДАН БССР. 1994. Т. 38. № 8. С. 688-691.
11. Murin L.I. // Physica Status Solidi (a). 1987. V. 101. P. K107-K110.
12. Evwaraye A.O. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 5. P.1840 -1843.
13. Byberg J.R., Bech Nielson B., Fanciulli M., Estreicher S.K., Fedders P.A.// Phys. Rev. 2000. V. B61. P. 12939-12944.
14. Lavrov E.V., Bech Nielson B., Byberg J.R., Hourahine B., Jones R., Oberg S., Briddon P.R.// Phys. Rev. 2000. V. B62. № 1. P.158-165.
15. Лузаков П.Ф., Лукьяница В.В.// ФТП. 1988. Т. 22. С. 2071-2073.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОНИКАЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА БИПОЛЯРНЫЕ И МДП-ТРАНЗИСТОРЫ

С.А. Мискевич<sup>1)</sup>, В.Н. Ювченко<sup>1)</sup>, А.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, Г.М. Заяц<sup>2)</sup>, В.А. Божаткин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarAF@bsu.by

<sup>2)</sup>Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова 11, Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, Минск, Беларусь

В работе моделируются радиационно-индуцированные изменения рабочих характеристик МДП и биполярных полупроводниковых структур на кремнии, происходящие при воздействии на них корпускулярного и электромагнитного излучения. Приведены зависимости изменения порогового напряжения МДП-структур, а также коэффициента усиления биполярных транзисторов от дозы облучения. Отдельно приведены результаты расчёта максимальных радиусов расплавленных областей в SiO<sub>2</sub> при облучении ионами различных масс и энергий.

### Введение

Широкое использование кремниевых полупроводниковых интегральных структур в приборах военного и двойного назначения, а также в космическом пространстве и на объектах атомной энергетики подразумевает их повышенную стойкость к воздействию проникающих излучений, как корпускулярного, так и волнового типа. Для прогнозирования радиационной стойкости таких структур предпочтительнее применение математического моделирования, поскольку оно позволяет сократить временные и материальные затраты, необходимые для проведения серии долгосрочных натуральных испытаний. Нами были разработаны физико-математические модели для моделирования радиационных изменений в МДП и биполярных транзисторах.

### Радиационные эффекты в твердых телах

При облучении твердых тел высокоэнергетическими частицами или квантами в них происходят эффекты, условно разделяемые на три типа.

Радиационные эффекты первого типа связаны с дефектообразованием в кристаллической решётке, которое приводит к появлению дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне полупроводника, сокращению времени жизни неосновных носителей и, как следствие, деградации электрических характеристик приборов. К эффектам первого типа чувствительны биполярные транзисторы.

Эффекты второго типа связаны с ионизацией атомов кристаллической решётки и генерацией носителей заряда под воздействием потока высокоэнергетических фотонов. Накопление таких носителей на ловушках приводит к появлению встроенных зарядов, к которым очень чувствительны МДП-структуры.

Эффекты третьего типа вызываются единичными высокоэнергетическими тяжёлыми частицами, прохождение которых через прибор приводит к появлению каналов утечки, замыканию областей и ошибкам в работе устройств.

Таким образом, в данной работе рассмотрены радиационные эффекты данных трёх типов.

### Радиационная деградация МДП-структур

Для МДП-структур механизм радиационной деградации может быть описан моделью

пространственно-временной эволюции заряда в процессе облучения, основанной на следующей системе уравнений [1, 2]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial(n \cdot E)}{\partial x} - R_{n1}(n, E, P_{t1}) - R_{n2}(n, E, P_{t2}) + G(E), \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \mu_p \frac{\partial(p \cdot E)}{\partial x} - R_{p1}(p, E, P_{t1}) - R_{p2}(p, E, P_{t2}) + G(E), \quad (2)$$

$$\frac{\partial P_{t1}}{\partial t} = R_{p1}(p, E, P_{t1}) - R_{n1}(n, E, P_{t1}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial P_{t2}}{\partial t} = R_{p2}(p, E, P_{t2}) - R_{n2}(n, E, P_{t2}),$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_{ox} \epsilon_0} (P_{t1} + P_{t2} + p - n). \quad (4)$$

$$\frac{\partial P_t}{\partial t} = -\alpha_1 \exp(-\alpha_2 x) P_t. \quad (5)$$

$$V_G = \phi_{ms} + \psi_s - \left( \frac{Q_{ot}}{C_{ox}} + \frac{Q_{sc}(\psi_s)}{C_{ox}} + \frac{Q_{ss}(\psi_s)}{C_{ox}} \right). \quad (6)$$

где  $d$  – толщина диэлектрика,  $E$  – напряжённость электрического поля,  $t$  – время моделирования,  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижность носителей заряда в диэлектрике,  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$  – сечения захвата носителей заряда на ловушках,  $D_n$  и  $D_p$  – коэффициенты диффузии электронов и дырок,  $G$  – скорость генерации пар носителей в диэлектрике при облучении,  $n$  и  $p$  – концентрации электронов и дырок в диэлектрике,  $N_{t1,2}$  и  $P_{t1,2}$  – концентрации мелких и глубоких ловушек и захваченного дырочного заряда,  $R_{n1,2}$ ,  $R_{p1,2}$  – скорости захвата электронов и дырок на ловушках,  $v_{th}$  – тепловая скорость носителей,  $q$  – заряд электрона,  $\epsilon_{ox}$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $V_G$  – напряжение на затворе,  $\phi_{ms}$  – разность работ выхода материала затвора и полупроводника;  $\psi_s$  – поверхностный потенциал полупроводника;  $Q_{ot}$  – эффективный заряд в диэлектрике;  $Q_{sc}$  – заряд области пространственного заряда;  $Q_{ss}$  – заряд на поверхностных состояниях;  $C_{ox}$  – ёмкость слоя диэлектрика,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – частотный и барьерный факторы.

Численное решение системы (1 – 6) реализовано в работе [3], где сначала находим распределение зарядов по рабочей области, величины зарядов в окисле  $Q_{ot}$ , в области пространственного заряда полупроводника  $Q_{sc}$  и на поверхностных состояниях  $Q_{ss}$ , а затем вычисляем пороговое напряжение по (6) при условии, что  $\Psi_s = 2\varphi_0$ .

Результаты моделирования радиационных изменений порогового напряжения МДП-структуры приведены на рис. 1. Облучение производилось рентгеновскими квантами с энергией 20 кэВ, напряжение на затворе поддерживалось на уровне -0.9 В.

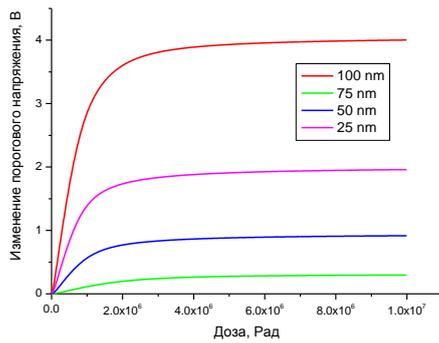


Рис. 1. Зависимость изменения порогового напряжения от дозы облучения

Как видно из рисунка, в рассматриваемом диапазоне доз облучения изменение порогового напряжения достигает 2 и более вольт, что в несколько раз превышает таковое до облучения и может привести к выходу за пределы норм ТУ.

### Радиационная деградация биполярных транзисторов

Механизм воздействия ионизирующего излучения на биполярные транзисторы состоит в создании центров захвата, рассеяния и рекомбинации носителей заряда и, как следствие, сокращении времени жизни неосновных носителей заряда в рабочих областях [4].

Модель пространственно-временной эволюции дырок в рабочих областях биполярного  $p-n-p$  транзистора включает уравнение непрерывности для неравновесных дырок:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x) - p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x) \mu_p \frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (7)$$

с граничными условиями

$$p(0) = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_s}{kT}}, \quad p(W_A) = 0, \quad (8)$$

выражение для напряжённости встроенного электрического поля

$$E(x) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N(x)} \frac{dN(x)}{dx}, \quad (9)$$

выражение для модуляции ширины коллекторного перехода

$$W_C = W_{C0} \sqrt{1 - \frac{U_C}{U_{dc}}}, \quad (10)$$

зависимость времени жизни неравновесных носителей от дозы облучения

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (11)$$

выражения для определения плотности токов через переходы [5]

$$j_{p\epsilon} = \frac{dp(0)}{dx} q D_p, \quad j_{p\kappa} = \frac{dp(W_A)}{dx} q D_p, \quad (12)$$

где  $\tau_p(x)$  – время жизни,  $\mu_p$  – подвижность,  $k$  –

постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $U_B$  – напряжение на переходе эмиттер-база,  $n_i$  – собственная концентрация носителей заряда в кремнии,  $W_A$  – толщина активной базы,  $W_{C0}$  – ширина коллекторного перехода без напряжения,  $U_{dc}$  – потенциальный барьер между базой и коллектором,  $U_C$  – напряжение на коллекторе,  $N$  – концентрация доноров,  $\tau_0$  – время жизни до облучения,  $\tau_\Phi$  – время жизни при облучении,  $\Phi$  – доза облучения и  $k_\tau$  – коэффициент радиационного изменения времени жизни дырок в базе транзистора.

Решая (7 – 11), находим распределение неосновных неравновесных носителей по базе транзистора, а по (12) – токи через переходы в условиях облучения.

Зависимость коэффициента усиления  $p-n-p$  биполярного транзистора от дозы облучения при различных значениях тока базы представлены на рис. 2. Облучение производилось гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  с энергией 1,2 МэВ.

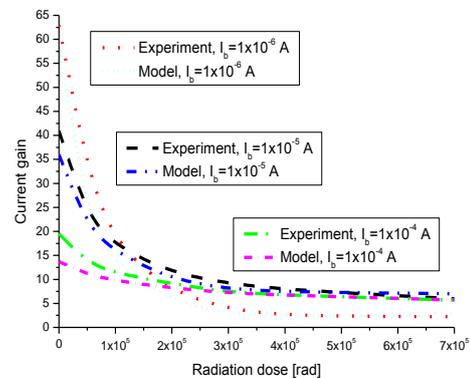


Рис. 2. Выходные характеристики транзистора до и после облучения

В зависимости от тока базы значение коэффициента усиления падает в несколько раз по сравнению с начальным. Так, в случае тока базы 10 мкА коэффициент усиления падает в 4 раза при облучении  $\gamma$ -квантами с дозой  $3 \cdot 10^5$  рад. Та же доза при токе базы 100 мкА вызывает падение коэффициента усиления менее чем наполовину.

Отсюда следует, что радиационная стойкость выше у биполярного транзистора, работающего при большем токе базы, но при этом падает его эффективность как усилителя.

### Эффекты отдельных высокоэнергетических частиц

Эффекты при воздействии на твердое тело отдельных высокоэнергетических частиц рассматривались на примере локального всплеска температуры при облучении структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ионами F, S, Cl, Ar, Kr и Xe с энергиями от 28 до 200 МэВ. Моделирование производилось с использованием модели термического пика [6].

Результаты расчетов показывают, что облучение ионами  $^{84}\text{Kr}$  (59 МэВ) и  $^{132}\text{Xe}$  (133, 167 и 200 МэВ) приводит к образованию протяженных дефектных областей (треков) в слоях диоксида кремния радиусом более 3 нм. Длина их значительно превышает толщину подзатворного диэлектрика в типичной МОП-структуре.

Облучение кремния ионами  $^{132}\text{Xe}$  с энергией 167 МэВ приводит к образованию области, нагретой до температуры плавления, радиусом 7.2 нм, менее чем на 1 пс. Такого кратковременного воздействия, очевидно, недостаточно для формирования длительно сохраняющихся областей с измененной структурой [7].

Однако, пиковые концентрации свободных носителей в трековой области настолько высоки, что могут привести к ложным срабатываниям и выходу из строя приборов. Расчеты на основе квантового диэлектрического формализма [8] концентрации первичных электронов, возбужденных при прохождении ионов Xe, Bi и U в кремнии, показывают, что 10-12 % от всего количества валентных электронов кремния в центральной области трека радиусом 1.1–1.2 нм, переходят в зону проводимости при взаимодействии с тяжелым ионом, что является нижней границей оценки. На рис. 3 показаны максимальные радиусы расплавленных областей в  $\text{SiO}_2$  при облучении ионами различных масс и энергий.

Для учета всех вторичных электронов и электронов последующих поколений необходим детальный расчет методом Монте-Карло, учитывающий реальную зонную структуру кремния, а также рекомбинацию, диффузию и дрейф носителей, и баллистический транспорт высокоэнергетических электронов.

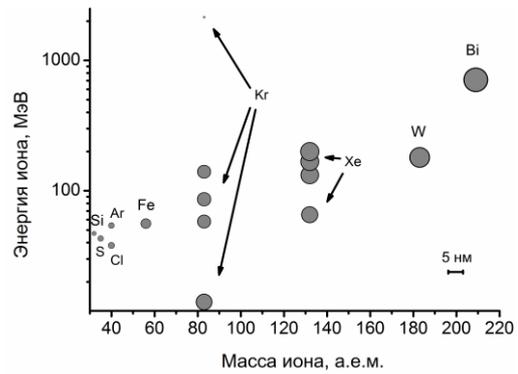


Рис. 3. Рассчитанные максимальные радиусы расплавленных областей в  $\text{SiO}_2$  при облучении ионами различных масс и энергий

### Заключение

Таким образом, при работе полупроводниковых структур в условиях радиационного облучения, в том числе и в космической среде, их важнейшие характеристики могут изменяться в несколько раз по сравнению с проектными. Разработанные нами модели позволят прогнозировать подобные изменения и вносить необходимые поправки на этапе проектирования радиационно-стойких полупроводниковых приборов.

### Список литературы

1. Левин, М.Н. [и др.] // Микроэлектроника. 2006. Т. 35. № 5. С. 382 – 391.
2. Согоян А.В. [и др.] Модель космоса: в 2 т. МГУ им. М. В. Ломоносова. 8-е изд. М.: КДУ. 2007. Т. 2. С. 466–493.
3. Galina Zayats et al. // American Journal of Nano Research and Application. 2017. V. 5. I.1. P.7-11.
4. Вологдин Э.Н. [и др.] Радиационная стойкость биполярных транзисторов. М. 2000. 101 р.
5. Степаненко И. [и др.] Основы транзисторов и транзисторных схем. М. 1977. 672 р.
6. Власукова Л.А. [и др.] // Доклады НАНБ. 2007. Т. 51. № 5. С. 65 – 70.
7. Wesch W. et al. // Springer. 2016. 534 pp.
8. Буренков А.Ф. [и др.] // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 4. С. 1474–1489.

## SIMULATION OF IMPACT OF PENETRATING RADIATION ON BIPOLAR AND MOS TRANSISTORS

Siarhei Miskiewicz<sup>1</sup>), Vera Yuvchenko<sup>1</sup>), Alexander Komarov<sup>1</sup>), Galina Zayats<sup>2</sup>), Vladimir Bozhatkin<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarAF@bsu.by

<sup>2</sup>Institute of mathematics, BAS, 11 Surganov str., 220072 Minsk, Belarus

<sup>3</sup>OJSC Integral, 121A Kazintsa str., Minsk, Belarus

The radiation effects in the solids and the radiation-induced changes in the operational characteristics of MOS and bipolar semiconductor structures under the particle and EM radiation have been considered. The numerical simulations of the radiation-induced changes in the MOS threshold voltage due to X-rays, the radiation-induced changes in the BJT current gain due to 1.2 MeV  $\gamma$ -ray irradiation and the radiation effects in silicon structures due to single high-energy heavy particles have been performed. The results of simulation show the significant degradation of the operational characteristics of semiconductor devices that can be the cause of the critical malfunction.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ СТРУКТУР Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА С ЭНЕРГИЯМИ 166 МЭВ

Н.А. Поклонский<sup>1)</sup>, Н.И. Горбачук<sup>1)</sup>, С.В. Шпаковский<sup>2)</sup>,  
Н.С. Кирилкин<sup>3)</sup>, М.К. Кирикович<sup>1)</sup>, А. Wieck<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, gorbachuk@bsu.by

<sup>2)</sup> ОАО «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup> Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия

<sup>4)</sup> Ruhr-Universitaet Bochum, Universitaetsstrasse 150, D-44780 Bochum, Germany

Исследовались структуры Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si, облученные ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Флюенс облучения варьировался в интервале от  $5 \cdot 10^7$  до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Регистрировались частотные зависимости импеданса структур и вольт-фарадные характеристики. Установлено, что в изменение емкости облученных структур вносят вклад как радиационные дефекты в SiO<sub>2</sub>, так и дефекты, локализованные в приграничном слое n-Si.

### Введение

Воздействие высокоэнергетических заряженных частиц на полупроводниковые приборы и интегральные микросхемы может приводить не только к ухудшению их эксплуатационных параметров, но и к быстрым отказам. Структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) являются основными элементами современных интегральных микросхем [1]. Основными причинами деградации электрических параметров МДП-структур при воздействии ионизирующего излучения считаются накопление заряда в диэлектрике и увеличение плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик/полупроводник [2]. Традиционным методом исследования МДП-структур является регистрация вольт-фарадных характеристик (ВФХ). Однако, наличие [3] зависимости электрической емкости  $C$  облученных высокоэнергетическими ионами структур от частоты переменного тока  $f$  может осложнять анализ их ВФХ. Поэтому для развития методик диагностики радиационных повреждений, вызванных облучением высокоэнергетическими заряженными частицами, является важным установление механизмов, определяющих вид ВФХ, зарегистрированных на различных частотах. Принципиальным является также определение влияния на результаты измерений как дефектов и зарядов в диэлектрике, так и дефектов в кремнии.

Цель работы — исследовать влияние дефектов, вводимых облучением высокоэнергетическими ионами ксенона, на вольт-фарадные характеристики и частотные зависимости емкости структур Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si.

### Методика эксперимента

Барьерные структуры Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si изготавливались на пластинах (100) монокристаллического кремния  $n$ -типа электропроводности, выращенного методом Чохральского. Удельное электрическое сопротивление кремния — 4,5 Ом·см (КЭФ-4,5). Толщина пластин — 380 мкм. Слой диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) толщиной 420 нм формировался термическим окислением Si при температуре 950 °С в течение 225 мин. На планарной стороне пластины поверх слоя диоксида кремния термическим напылением наносился слой алюминия

толщиной 0,7 мкм. Площадь алюминиевой металлизации на диоксиде кремния составляла  $1.85 \times 1.85$  мм<sup>2</sup>. Для создания омического контакта к непланарной стороне кремниевой пластины при температуре 1000 °С проводилась диффузия фосфора из газовой фазы PCl<sub>3</sub> в течение 6 мин. Удельное поверхностное сопротивление кремния 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 кремния механическим скрайбированием разделялись на чипы площадью  $2.5 \times 2.5$  мм<sup>2</sup>.

Со стороны Al/SiO<sub>2</sub> структуры облучались ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Облучение проводилось при комнатной температуре на ускорителе ОИЯИ (г. Дубна). Флюенс облучения  $\Phi$  варьировался от  $5 \cdot 10^7$  до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Согласно расчетам, величина среднего проективного пробега ионов в исследуемых многослойных структурах достаточна для формирования радиационно-нарушенного слоя в глубине n-Si.

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. Значения электрической емкости структур  $C$  рассчитывались по стандартной методике [4]. Вольт-фарадные характеристики  $C(U)$  регистрировались в интервале от -40 до +40 В, с шагом 0.1 В. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, в темноте.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны нормированные на емкость  $C_{SiO_2}$  слоя SiO<sub>2</sub> зависимости  $C(U)$  исходных ( $vir$ ) и облученных ионами ксенона структур. Видно, что уже при флюенсе облучения  $10^8$  см<sup>-2</sup> существенно снижается емкость в режиме сильной инверсии. Причиной наблюдаемого уменьшения емкости является компенсация кремния радиационными дефектами, что приводит к большей толщине слоя области пространственного заряда в кремнии [5].

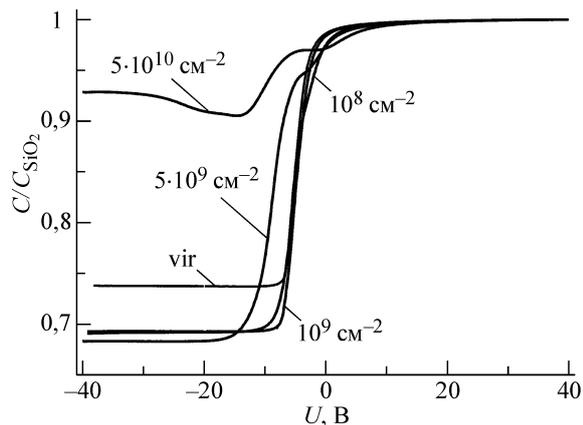


Рис. 1. Зарегистрированные на частоте 1 кГц вольт-фарадные характеристики структур Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si, облученных ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Значения флюенса облучения указаны на рисунке

Для структур, облученных ионами ксенона флюенсами  $5 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  характерен сдвиг значения напряжения плоских зон в сторону отрицательных напряжений, что, согласно [2, 6], связано с накоплением положительного заряда в диэлектрике. Кардинальное изменение вида ВФХ наблюдается для структур, облученных ионами ксенона флюенсами  $\Phi \geq 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Для определения причин столь существенного изменения вида ВФХ проводилась регистрация вольт-фарадных характеристик на частотах 1; 10; 100 кГц и 1 МГц.

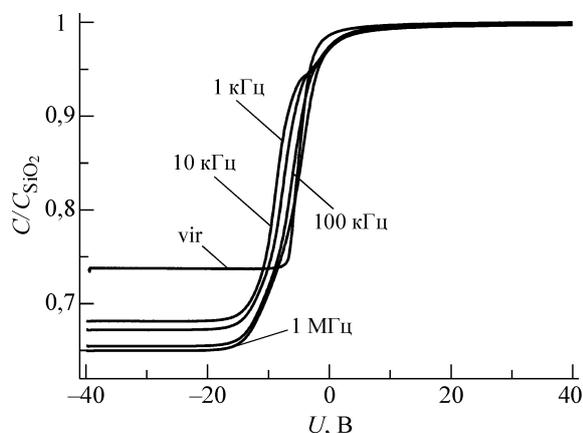


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики структур Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si, облученных ионами ксенона флюенсом  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Значения частот  $f$  переменного тока, при которых выполнялась регистрация, указаны на рисунке

В качестве примера на рис. 2 представлены ВФХ структур, облученных ионами ксенона флюенсом  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Отметим, что для исходных структур ВФХ, зарегистрированные на различных частотах, были практически идентичны. Для структур, облученных флюенсами  $\Phi \geq 10^8 \text{ см}^{-2}$ , ВФХ существенно отличались друг от друга, что говорит о наличии зависимости емкости  $C$  от частоты  $f$  переменного тока. Наблюдаемые изменения ВФХ при варьировании частоты измерительного сигнала усиливались по мере увеличения флюенса облучения от  $10^8$  до  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Для

структур, облученных ионами ксенона флюенсами  $\Phi \geq 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  варьирование частоты измерительного сигнала практически не приводило к изменениям ВФХ. Наиболее существенная зависимость  $C(f)$  была характерна для структур, облученных ионами ксенона флюенсами  $5 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Для определения качественной картины изменения емкости структур Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si после облучения их ионами ксенона регистрировались частотные зависимости емкости при различных значениях постоянного напряжения смещения  $U$ . Результаты представлены на рис. 3-5.

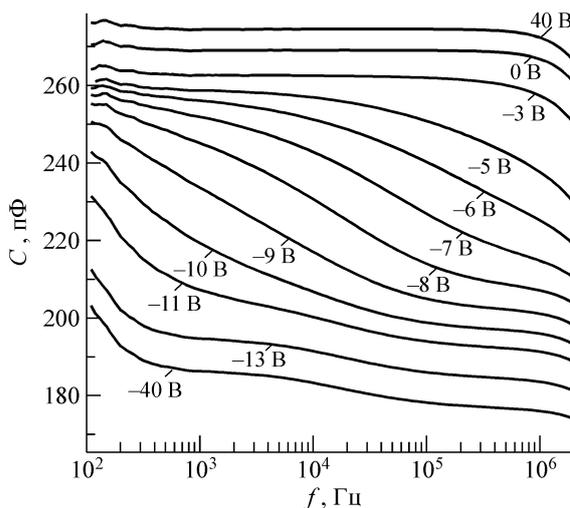


Рис. 3. Зависимости емкости  $C$  облученных структур от частоты  $f$ . Флюенс облучения  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Значения постоянного напряжения смещения  $U$ , при котором проводилась регистрация зависимостей  $C(f)$ , указаны на рисунке

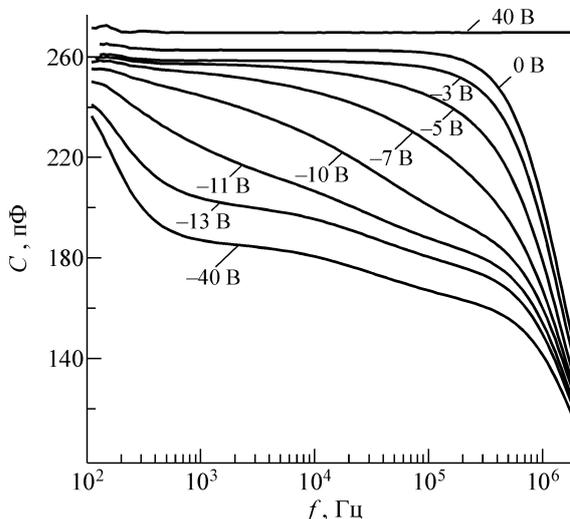


Рис. 4. Зависимости емкости  $C$  облученных структур от частоты  $f$ . Флюенс облучения  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Значения постоянного напряжения смещения  $U$ , при котором проводилась регистрация зависимостей  $C(f)$ , указаны на рисунке.

Причинами изменения ВФХ исследованных структур после их облучения ионами ксенона являются [2, 5, 6]: захват положительного заряда ловушками в окисле; увеличение плотности поверхностных состояний; наличие радиационных дефектов в слое кремния, прилегающем к SiO<sub>2</sub> [3].

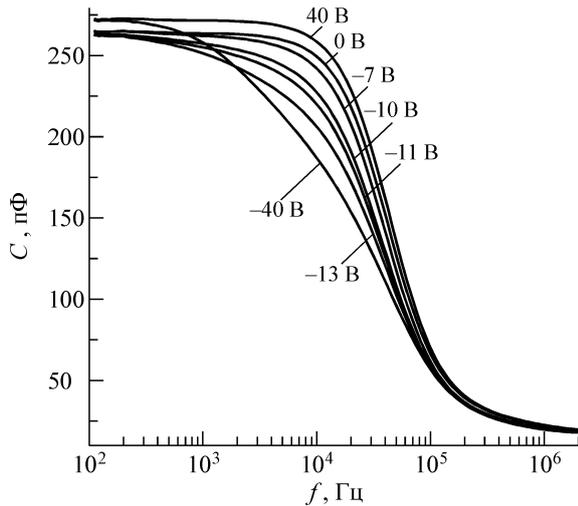


Рис. 5. Зависимости емкости  $C$  облученных структур от частоты  $f$ . Флюенс облучения  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Значения постоянного напряжения смещения  $U$ , при котором проводилась регистрация зависимостей  $C(f)$ , указаны на рисунке

Существенную роль в формировании вида зависимостей  $C(f)$  может также оказывать и радиационно-нарушенный слой [7]. Причем относительное влияние указанных выше факторов может изменяться по мере образования радиационно-нарушенного слоя (см. рис. 3–5).

Как видно из рис. 3 для структур, облученных ионами ксенона флюенсом  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , наиболее значительная дисперсия электрической емкости наблюдается в том случае, когда они находятся в режиме обеднения. Тогда в суммарный заряд вносят существенный вклад поверхностные состояния. При увеличении частоты переменного тока заряд поверхностных состояний не успевает изменяться вслед за изменениями потенциала, и емкость снижается [2, 6]. Для структур, облученных ионами ксенона флюенсом  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ , характерна дисперсия емкости при частотах  $f > 10^5 \text{ Гц}$ , наблюдаемая не только в режиме глубокой инверсии, но и в режиме обеднения (рис. 4). В режиме обогащения дисперсия электрической емкости отсутствует. Таким образом, при флюенсе

облучения  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  на зависимостях  $C(f)$  структур начинает напрямую сказываться присутствие радиационно-нарушенного слоя. Его емкость не только меньше емкости  $\text{SiO}_2$ , но и меньше емкости пространственного заряда в необлученных структурах. Однако флюенса  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  недостаточно для формирования сплошного слоя, что и проявляется в отсутствии дисперсии емкости при  $U > 0$ . При флюенсах облучения  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и более формирование радиационно-нарушенного слоя завершается. В результате дисперсия электрической емкости наблюдается даже в режиме обогащения (см. рис. 5).

### Заключение

Показано, что вследствие облучения ионами ксенона с энергией 166 МэВ флюенсами  $10^8$ – $10^{12} \text{ см}^{-2}$  происходит не только изменение ВФХ структур  $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$  (за счет вызванного накоплением заряда в диэлектрике сдвига напряжения плоских зон), но и проявляется дополнительная дисперсия емкости, связанная с формированием высокоомного радиационно-нарушенного слоя. Формирование квазисплошного радиационно-нарушенного слоя наблюдается при флюенсах облучения  $\Phi \geq 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

### Список литературы

1. *Зи С.* Технология СБИС. М.: Мир, 1986. Ч1. 406 с.
2. *Sze S.M.* Semiconductor Devices: Physics and Technology, 2nd ed. New York: Wiley. 2001. 574 p.
3. *Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Ластовский С.Б., Wieck A.* // ФТП. 2010. Т. 44. № 3. С. 397.
4. Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. by E. Barsoukov, J.R. Macdonald. N.Y.: Wiley. 2005. 595 p.
5. *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1988. 192 с.
6. *Nicollian E.H., Goetzberger A.* // The Bell System Technical Journal. 1967. V. XLVI. N 6. P. 1055.
7. *Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Lastovskii S.B., Skuratov V.A., Wieck A., Markevich V.P.* // Microelectron. Reliab. 2010. V. 50. № 6. P. 813.

## ELECTRICAL CAPACITANCE OF $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$ STRUCTURES IRRADIATED BY XENON IONS WITH ENERGY 166 MeV

*N.A. Poklonski<sup>1</sup>, N.I. Gorbachuk<sup>1</sup>, S.V. Shpakovski<sup>2</sup>, N.S. Kirilkin<sup>3</sup>, M.K. Kirikovich<sup>1</sup>, A. Wieck<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, gorbachuk@bsu.by*

<sup>2</sup> *JSC "INTEGRAL", 121A Kazitsa str., 220108 Minsk, Belarus*

<sup>3</sup> *Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie str., 141980 Dubna, Moscow region, Russia*

<sup>4</sup> *Ruhr-Universitaet Bochum, 150 Universitaetsstrasse, 44780 Bochum, Germany*

The structures  $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$  irradiated by xenon ions with energy 166 MeV are studied. The irradiation fluence was varied in the range from  $5 \cdot 10^7$  to  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ . The frequency dependences of the impedance of the structures and the capacitance–voltage characteristics are measured. It is established that the both the irradiation-induced defects in  $\text{SiO}_2$  and the defects localized in the boundary layer  $n\text{-Si}$  contribute to the change in the capacitance of the irradiated structures.

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т, ВЫСОКОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА 03Х20Н45М4БЧ, ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ Мо И W

Д.А. Сатпаев, С.Б. Кислицин

*Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, ул. Ибрагимова 1, 050032 Алма-Ата, Казахстан, skislitsin@inp.kz*

Исследовано влияние облучения низкоэнергетическими альфа-частицами на структурно-фазовый состав и морфологию поверхности стали 12Х18Н10Т, сплава с высоким содержанием никеля 03Х20Н45М4БЧ, чистых металлов молибден и вольфрам. Показано, что облучение до флюенсов  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию двухфазной структуры аустенит – мартенсит в области торможения альфа-частиц в стали 12Х18Н10Т. В сплаве 03Х20Н45М4БЧ, молибдене и вольфраме облучение не вызывает структурно-фазовых превращений. Установлено, что облучение до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  вызывает появление блистеров на облучаемой поверхности, независимо от типа кристаллической решетки.

## Введение

Известно, что металлы и сплавы с ОЦК кристаллической структурой менее подвержены вакансионному распуханию по сравнению с металлами и сплавами с ГЦК структурой. Так, например, аустенитные стали (т.е. с ОЦК структурой), распухают в значительно меньшей степени по сравнению с ферритными сталями, т.е. с ГЦК структурой [1].

Газовое распухание, блистеринг (выход газонаполненных пор на поверхность) и флекинг (шелушение, т.е. раскрытие пор на поверхности) обусловлено формированием в материале наполненных гелием пузырьков при облучении альфа-частицами. Инертные газы, в том числе гелий, не образуют химических соединений с металлами и образуют гелий-вакансионные комплексы. Эти комплексы за счет давления газа в них могут коагулировать и перемещаться к поверхности, вызывая образование выступов на поверхности (блистеринг) и шелушение, т.е. раскрытие пор на поверхности (флекинг). Блистеринг при облучении альфа-частицами встречается как в металлах и сплавах с ОЦК, так и с ГЦК кристаллической решеткой.

Задачей настоящей работы является изучение влияния типа кристаллической структуры металлических материалов на блистеринг. С этой целью нами выбраны:

- аустенитная сталь 12Х18Н10Т, претерпевающая под действием механических напряжений и облучения частичный переход в ферритную (мартенситную) фазу, т.е. в процессе облучения может изменяться ее структурно-фазовый состав;
- сплав с высоким содержанием никеля 03Х20Н45М4БЧ, не подверженный структурно-фазовым перестройкам при облучении или деформации;
- чистые металлы Мо и W, которые также не претерпевают фазовых превращений при деформации и облучении.

## Подготовка образцов, облучение альфа-частицами и методы исследования

Были подготовлены образцы стали 12Х18Н10Т, сплава с высоким содержанием никеля 03Х20Н45М4БЧ (сталь ЧС-42), молибдена и

вольфрама высокой степени чистоты: Мо - 99.99 вес.% и W - 99.98 вес.%. Образцы размерами 15 мм × 15 мм и толщиной ~ 1 мм вырезались из массивных пластин. Далее образцы сталей отжигались в течение часа при температуре 800°C для снятия напряжений, вызванных механическими воздействиями, и подвергались механической шлифовке и полировке поверхности. Образцы Мо и W шлифовались и полировались без предварительного отжига.

Кристаллическая структура до и после облучения альфа-частицами регистрировалась методом рентгеновской дифрактометрии (РД) на дифрактометре D8 ADVANCE, с использованием излучения рентгеновской трубки с медным анодом и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Режим работы трубки следующий: напряжение 40 кВ, ток - 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $2\theta = 30-120$  град., с шагом 0.02 град., время измерения на каждом шаге – 1 с. Съемка проводилась в геометрии Брега-Брентано.

Морфология поверхности исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-7500 FA.

Облучение альфа-частицами с энергией 40 - 45 кэВ проводилось на низкоэнергетическом канале ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 Астанинского филиала ИЯФ до флюенсов в интервале  $10^{17}-2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при температуре, не превышающей 200°C. Согласно расчетам по программе SRIM, пробег альфа-частиц с энергией 40 кэВ составляет ~ 100 нм, страгглинг ~ 50-70 нм. Это означает, что в области торможения альфа-частиц (страгглинга) на один атом матрицы приходится несколько атомов имплантированного гелия.

## Результаты и их обсуждение

Влияние облучения низкоэнергетическими альфа-частицами на кристаллическую структуру сталей 12Х18Н10Т и ЧС-42, Мо и W.

В исходном состоянии (до облучения) сталь 12Х18Н10Т, согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 1а), имеет двухфазную структуру – основная фаза аустенит (ГЦК), текстурированная по плоскости (220), текстура сохранилась

после прокатки образцов и манипуляций при подготовке поверхности, с некоторым содержанием мартенситной ОЦК фазы. Соотношение содержания аустенитной фазы к мартенситной равно 85%/15%. Постоянная решетки аустенита  $a_{\gamma} = 0.35953$  нм.

Облучение альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  привело к увеличению содержания мартенситной фазы с ~15% до ~25%, что можно наблюдать на рис. 1 д. Высокая степень пересыщения гелием в области страггинга приводит к значительным механическим напряжениям и стимулирует образование мартенсита.

Исходная кристаллическая структура стали ЧС-42 - ГЦК с параметром решетки  $a_{\text{ч}} = 0.35928$  нм (рис. 1б). Облучение альфа-частицами до того

же флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  и, соответственно, с таким же уровнем напряжений вызвало увеличение параметра решетки до 0.35945 нм, но не привело к фазовому превращению со сменой кристаллической структуры (рис. 1е).

Исходная кристаллическая структура молибдена и вольфрама – ОЦК (рис. 1 в и г) соответственно, с постоянными решетки Мо  $a_{\text{Мо}} = 0.31477$  нм и W  $a_{\text{W}} = 0.31625$  нм. Облучение альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  также не вызывает фазовых переходов со сменой кристаллической структуры и проявляется в уширении рентгеновских пиков (рис. 1 ж, з, для Мо и W соответственно). А также в увеличении постоянной решетки.

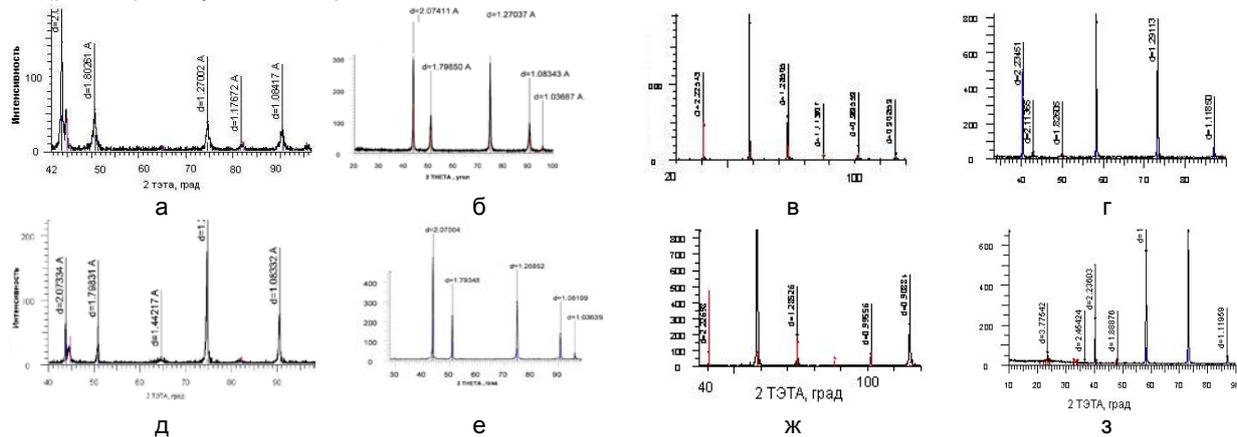


Рис. 1. Диффрактограммы стали 12X18H10T, сплава 03X20H45M4B4, чистых металлов молибдена и вольфрама до облучения и после облучения альфа-частицами с энергией 40 кэВ до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при температуре  $< 200^\circ\text{C}$ : до облучения: а - сталь 12X18H10T, б - сплав 03X20H45M4B4, в – Мо, г – W; после облучения: д - сталь 12X18H10T, е - сплав 03X20H45M4B4, ж – Мо, з – W

Влияние облучения низкоэнергетическими альфа-частицами на структуру поверхности сталей 12X18H10T и ЧС-42, Мо и W.

Исходная структура поверхности стали 12X18H10T показана на рис. 2 а. РЭМ исследования показали, что морфология облученной 40 кэВ альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  поверхности существенно изменилась. Непосредственно после облучения наблюдаются блистеры, т.е. вздутия за счет выхода газонаполненных пор на поверхность стали (рис. 2 б). Диаметр пор на поверхности составляет 2-3 мкм.

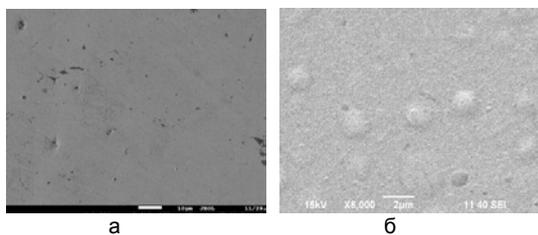


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности стали 12X18H10T до облучения (а) и после облучения 40 кэВ альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (б)

РЭМ снимки исходной и облученной альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  поверхности стали ЧС-42 приведены на рис. 3 а, б соответственно.

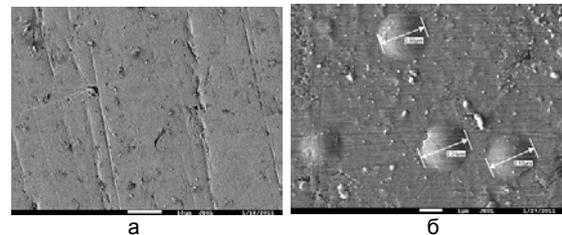


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности стали ЧС-42 до облучения (а) и после облучения 40 кэВ альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (б)

Из рис. 3 б видно, что облучение 40 кэВ альфа-частицами приводит к образованию на поверхности стали ЧС-42 блистеров диаметром ~ 2-3 мкм, поверхностная плотность которых такая же, как и для стали 12X18H10T. Т.е. кристаллическая структура облучаемого материала при низких температурах и высокой степени пересыщения гелием не влияет на формирование блистеров на поверхности.

РЭМ снимки исходной и облученной альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  поверхности молибдена приведены на рис. 4 а, б соответственно.

Так же, как и для сталей 12X18H10T и ЧС-42 облучение низкоэнергетическими альфа-частицами ведет к появлению блистеров на

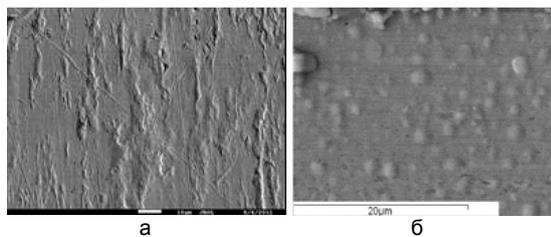


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности Мо до облучения (а) и после облучения 40 кэВ альфа-частицами до флюенса  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (б)

поверхности Мо. Отметим, что наблюдается большой разброс диаметров блистеров 0.5-2 мкм на поверхности (рис. 4б).

Изображения исходной и облученной альфа-частицами до флюенса  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  поверхности вольфрама приведены на рис. 5 а, б соответственно. Для вольфрама на поверхности также наблюдаются блистеры с большим разбросом по размерам от 1 мкм до 5 мкм. Однако следует отметить, что в этом случае флюенс облучения альфа-частицами был вдвое большим.

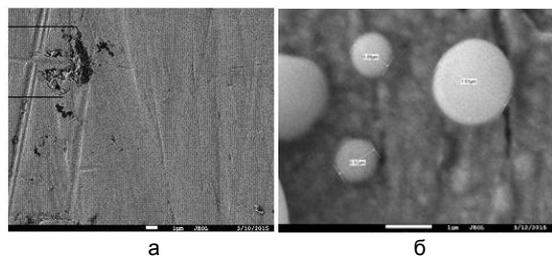


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности W до облучения (а) и после облучения 40 кэВ альфа-частицами до флюенса  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (б)

Как видно из представленных результатов, тип кристаллической структуры металлов и сплавов не влияет на образование блистеров на поверхности при облучении альфа-частицами низкой энергии до высоких флюенсов при низких температурах.

Механизм образования блистеров следующий: при низких температурах в области тормо-

жения формируется ансамбль неподвижных гелий - вакансионных пор с давлением газа в них выше равновесного. Избыточное давление газа в порах приводит к превышению предела прочности и разрыву стенок между порами в ансамбле, т.е. соседние поры коагулируют. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока давление в объединенных порах не станет меньше предела прочности. Давление в объединившихся порах равно исходному давлению газа в порах за вычетом его уменьшения, обусловленного прогибом поверхности с облученной стороны, т.е. блистеринга.

### Заключение

Выполнены исследования формирования блистеров на поверхности стали 12X18H10T, сплава с высоким содержанием никеля 03X20H45M4BЧ, чистых металлов Мо и W при облучении низкоэнергетическими альфа-частицами до высоких флюенсов при низких температурах.

Показано, что облучение до флюенсов  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию двухфазной структуры аустенит – мартенсит в области торможения альфа-частиц в стали 12X18H10T. В сплаве 03X20H45M4BЧ, молибдене и вольфраме облучение не вызывает структурно-фазовых превращений. Облучение приводит к появлению блистеров на облучаемой поверхности независимо от структурно-фазового состава облучаемых сплавов и металлов.

### Список литературы

1. Garner F.F. Irradiation performance of cladding and structural steels in liquid metal reactors. Nuclear Materials, in Materials Science and Technology. Eds. R.W. Cahn, P. Yaansen and E.J. Kramer. V. 10 A. Chapter 6. P. 420-543.
2. Неклюдов И.М., Толстоуцкая Г.Д. Гелий и водород в конструкционных материалах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2003. № 3 (83). С. 3-14.

## EFFECTS OF IRRADIATION WITH LOW-ENERGY ALPHA-PARTICLES ON THE SURFACE STRUCTURE OF STAINLESS STEEL C0.12Cr18Ni10Ti, ALLOY WITH HIGH NICKEL CONTENT C0.03Cr20Ni45Mo4NbB AND OF PURE METALS Мо и W

D.A. Satpaev, S.B.Kislitsin

*Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of Republic Kazakhstan,  
1 Ibragimov str., 050032, Alma-Ata, Kazakhstan, skislitsin@inp.kz*

Effects of irradiation with low-energy alpha-particles on the structural-phase composition and surface morphology of C0.12Cr18Ni10Ti steel, of alloy with a high nickel content C0.03Cr20Ni45Mo4NbB, pure metals molybdenum and tungsten was investigated. It is shown that irradiation to fluences of  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  leads to the formation of a two-phase an austenite-martensite structure in the region of alpha particles projective range in 12X18H10T steel. In the alloy 03X20H45M4BЧ, as in molybdenum and tungsten, irradiation does not lead to structural phase transformations. It was established that irradiation up to a fluence of  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  initiate the appearance of blisters on the irradiated surface irrespective of the type of crystal structure.

## ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНОВ И ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ ПЛЕНОК Al, Ti, Fe, Mo ПОДЛОЖКИ МЕТОДОМ ИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Д.А. Сафонов, А.С. Яшин, Н.В. Волков, Б.А. Калинин  
 Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
 Каширское шоссе 31, Москва, Россия, nvvolkov@mail.ru

Целью настоящей работы явилось изучение влияния энергии и дозы облучения на эффективность модифицирования приповерхностных слоев монокристаллических материалов Si, Mo атомами пленок, которые внедрялись методом ионного перемешивания под воздействием пучка ионов аргона с широким энергетическим спектром  $E_{\min}-E_{\max}=0.5-5$  кэВ, средняя энергия 3 кэВ, температура облучения не превышала 100°C.

Показано, что глубина внедрения  $X_m$  линейно зависит от дозы облучения в интервале величин  $\Phi=(0.5-10) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, а распределение внедренных атомов пленок  $C(x)$  имеет несколько максимумов. Первый максимум соответствует максимальной глубине пробега ионов аргона со средней энергией  $\chi(<E>)$ , второй максимум находится в области пробега ионов с максимальной энергией  $\chi(E_{\max})$ , а появление третьего и последующих максимумов обусловлено радиационно-стимулированными процессами, в том числе распределением механических напряжений по глубине, взаимодействием внедряемых атомов между собой и атомами подложки, наличием и распределением точечных дефектов).

### Введение

Одним из эффективных методов модифицирования приповерхностных слоев материалов является метод ионного перемешивания [1]. Модифицирование поверхности подложки происходит в результате облучения пучком ускоренных ионов (как правило, Ar<sup>+</sup>) подложки, на поверхность которой напылены в вакууме один или несколько слоев пленок, атомы которых и предполагается внедрять. Для повышения эффективности внедрения атомов из напыленных пленок необходимо снижать их скорость распыления и одновременно стремиться увеличить глубину внедрения в подложку, например, за счет радиационно-стимулированных процессов и физико-химического взаимодействия [2-4].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния процесса распыления системы «пленка-подложка» при модифицировании приповерхностных слоев монокристаллов Si и Mo в режиме ионного перемешивания под пучком ионов аргона с широким энергетическим спектром.

### Методика экспериментов

Модифицирование поверхности образцов производилось на установке ИЛУР-03 [5] с разрядной камерой, позволяющей облучать образцы пучком ионов с широким энергетическим спектром (шэс)  $E_{\min}-E_{\max}=0.5-5$  кэВ, средняя энергия 3 кэВ, доза облучения  $(0.5-10) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, температура облучения не превышала 100°C. Установка оснащена тремя магнетронами, позволяющими напылять тонкие пленки металлов в атмосфере инертного газа при давлении рабочего газа выше  $10^{-4}$  Па.

Для изучения особенностей распыления и поведения атомов пленок в подложке при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром были выбраны материалы с различным отношением атомных радиусов «пленка-подложка» ( $\alpha=r_1/r_2$ ,  $r_1$ - атомный радиус имплантированного атома,  $r_2$ - атомный радиус атомов мишени-подложки) атомы пленок – Al, Ti, Fe, Mo; атомы подложек – Si, Mo.

Энергия первично-выбитых атомов определяется соотношением  $E_{\text{пва}}=\mu_0 \langle E \rangle$ , где  $\mu_0=2 \times M_0 \times M_1 / (M_0 + M_1)^2$ ,  $M_0$  - атомная масса иона Ar,  $M_1$ - атомная масса материала пленки.

Было изготовлено четыре основные группы образцов, находящихся в следующих состояниях: в штатном состоянии, шероховатость поверхности  $R_a=0.7 \pm 0.3$  мкм; полированной внешней поверхностью пучком ионов аргона  $R_a = 0.2 \pm 0.1$  мкм; легированной атомами из однослойных пленок Al, Ti, Fe, Mo и двухслойных AlTi, FeMo и MoFe, методом ионного перемешивания. Толщина одного слоя пленок составляла  $\approx 40 \pm 10$  нм.

Изучение изменений рельефа поверхности образцов выполнено с помощью профилографов ПП-210 и  $\alpha$ -Step (радиус острия индентора  $\approx 1.0$  мкм, порог чувствительности 5 нм), растровых электронных микроскопов Strata-235, "OXFORD-LINK" (UK).

Распределение внедренных атомов приповерхностном слое образцов осуществлялось методом ВИМС на приборах HP-660 и STRATA-235 (с порогом чувствительности по содержанию элементов  $C \approx 0.001$  ат. %).

Для оценки влияния скорости распыления при облучении под углом измерены величины коэффициентов распыления  $Sp(\alpha)$  материалов, которые определялись тремя методами: весовой метод - по потере веса образца, методом ступеньки (высота ступеньки на границе распыленной и защищенной областей) по величине распыленного материала, удаленного с поверхности мишени в процессе облучения; методом фотометрирования – по изменению прозрачности стеклянного коллектора в результате осаждения на него распыленных атомов от мишени. Погрешность измерений  $\pm(30 - 50)\%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как известно [6], коэффициент распыления  $S_p$  связан с параметрами следующей зависимостью:

$$S_p(E) \approx \frac{\Delta x \times F_q(E)}{\pi^2 U_0}, \quad (1)$$

где  $F_q(E)$  – энерговыделение в слое материала  $\Delta x$ .

Величина энерговыделения в линейном приближении может быть рассчитана как  $F_q(E) \approx \langle E \rangle / \langle x \rangle$ , где  $\langle x \rangle$  – усредненный пробег ионов и его можно рассчитывать как проективный пробег ионов с энергией  $E_i$  в массивной матрице, т.е.

$$R_{pi} \approx \frac{R(E_i)}{1 + 0,36 \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{1,15}}, \quad (2 \text{ и } 3)$$

$$R(E_i) = \frac{1}{N_0} \int_0^{E_i} \frac{dE}{s_n(E) + s_e(E)},$$

где  $R(E_i)$  – полный пробег иона с энергией  $E_i$ ,  $s_n(E)$  – сечение упругого взаимодействия,  $s_e(E)$  – сечение неупругого взаимодействия,  $N_0$  – атомная плотность материала.

Как показывают оценки величин энерговыделения при облучении пучком ионов материалов с широким энергетическим спектром (рис. 1) на глубинах  $x = 0 - R_p \langle E \rangle$  оказывается ниже по сравнению с облучением моноэнергетическим пучком тех же ионов с энергией равной  $\langle E \rangle$ . При этом каскады смещений в подложке наблюдаются на глубинах порядка  $(2-3)R_p(E_{\max})$ . Однако увеличение энергии ионов приводит к росту скорости распыления и, следовательно, общее количество внедренных атомов в матрицу снижается.

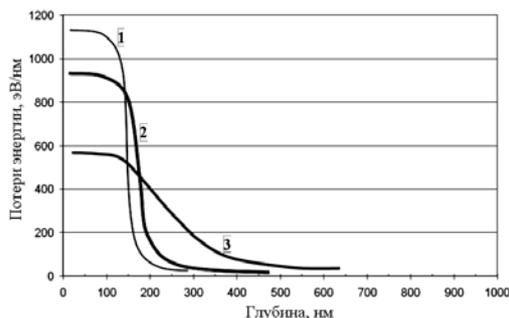


Рис. 1. Удельные потери энергии ионов  $Ar^+$  на упругие взаимодействия в кремнии: 1 –  $\Delta E/E = 5\%$ ,  $\langle E \rangle = 10$  кэВ; 2 –  $\Delta E/E = 35\%$ ,  $\langle E \rangle = 10$  кэВ; 3 –  $\Delta E/E = 50\%$ ,  $\langle E \rangle = 15$  кэВ

С другой стороны, как ранее показано [7, 8], проникновение атомов пленок в подложку определяется радиационно-стимулированными процессами, которые могут быть учтены в рамках модели изотропного перемешивания через энергообмен между внедряемыми ионами пучка, первично-выбитых атомов пленок и подложки, т.е. определяется каскадами смещений.

В качестве параметра, характеризующего процесс ионного перемешивания, был выбран параметр – коэффициент эффективности процесса ионного перемешивания  $B$  ( $nm^5/эВ$ ) [6], который определялся по следующей формуле:

$$B = \frac{X_m}{\Phi F_q} \quad (4)$$

где  $X_m$  – глубина внедрения,  $\Phi$  – доза облучения,  $F_q$  – энерговыделение в модифицируемом слое толщиной  $\approx R_p$ .

В общем случае распределение внедряемых атомов в режиме ионного перемешивания с

мощью атомов отдачи можно представить в виде выражения [2]:

$$C(x) = A \exp(-x/l), \quad (5)$$

где  $l$  – длина «затухания»,  $A$  – параметр внедрения. Параметры  $l$  и  $A$  могут быть определены по следующим формулам:

$$l = 0,357 E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2},$$

$$A = 8,7 \cdot 10^7 \Phi \frac{(M_1 + M_2)^2}{4x_t M_1 M_2} \exp\left(-\frac{\ln(R_p/x_t)^2}{0,51}\right), \quad (6 \text{ и } 7)$$

где  $E_0$  – энергия атома отдачи,  $R_p$  – проективный пробег ПВА в материале,  $x_t$  – толщина пленки,  $\Phi$  – доза облучения.

В качестве примера на рис. 2 представлены экспериментальные зависимости содержания внедренных атомов Fe в подложке при облучении пучками ионов  $Ag^+$  с широким энергетическим спектром, и кривые, построенные по модели «логарифмического затухания» (5). Максимальная глубина внедрения  $X_m$  увеличивается пропорционально с ростом дозы облучения:  $\Phi = (1 \text{ и } 2) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> –  $X_m = 36 \pm 2$  и  $60 \pm 2$  нм, соответственно.

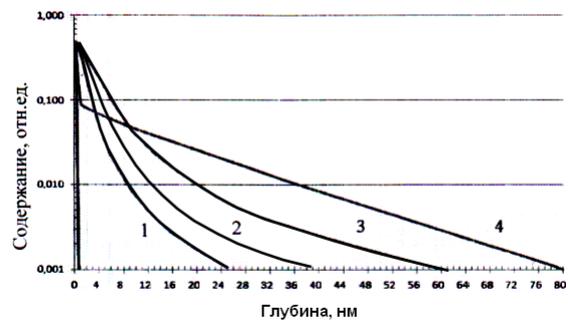


Рис. 2. Распределение атомов Fe в подложке при облучении пучком  $Ag^+$ : 1 – расчетный профиль  $C(x)_\Sigma$  для пучка ионов  $Ag^+$  с широким энергетическим спектром; 2, 3 – экспериментальные данные, доза облучения  $\Phi = (1 \text{ и } 2) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> соответственно; 4 – модель логарифмического затухания (распыление не учитывается)

На рис.3 представлены характерные распределения внедренных атомов двухслойной пленки AlTi в монокристаллический кремний. Из которого следует, что общее содержание атомов Al выше по сравнению с Ti. При этом выявляются максимумы в распределениях  $C(x)$  на глубинах в области: Al – 6 и 11 нм; Ti – 2-3 нм.

Анализ положения выявленных неоднородностей  $C(x)$  показывает, что их наличие возможно связано с характерными пробегами ионов  $Ag^+$  в системе «пленка-подложка». Например, это хорошо наблюдается для атомов Al –  $\langle E \rangle = 3$  кэВ ( $R_p \approx 6$  нм) и  $E_{\max} = 5$  кэВ ( $R_p \approx 10-11$  нм). При этом  $C(x)$  у атомов Ti выявляется только один пик в области 3 мкм и глубина внедрения составляет величину  $X_m \approx 6$  нм близкую к пробегу ионов  $Ag^+$  со средней энергией  $\langle E \rangle = 3$  кэВ ( $R_p \approx 6$  нм).

## Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что с ростом дозы облучения (в интервале величин  $\Phi = (0.5-10) \cdot 10^{18}$

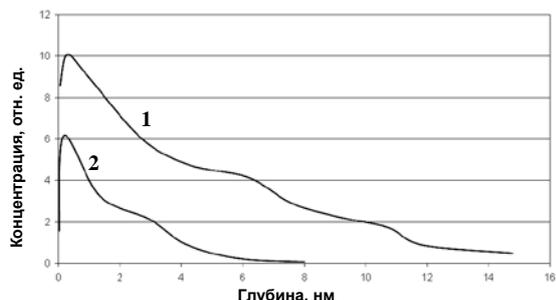


Рис. 3. Распределение в Si внедренных атомов из двухслойной пленки AlTi при облучении пучком ионов  $\text{Ar}^+$  дозой  $1.2 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> (зависимости  $C(x)$  1 – Al, 2 – Ti)

ион/см<sup>2</sup>) глубина внедрения атомов пленок  $X_m$  увеличивается, по зависимости близкой к линейной от  $\Phi$ , а распределение внедренных атомов пленок  $C(x)$  имеет несколько максимумов. Первый максимум соответствует проективному пробегу ионов аргона со средней энергией  $\chi(\langle E \rangle)$ , второй максимум находится в области пробега ионов с максимальной энергией  $\chi(E_{\max})$ , а появление третьего и последующих максимумов обусловлено радиационно-стимулированными процессами, в том числе

распределением механических напряжений по глубине, взаимодействием внедряемых атомов между собой и атомами подложки, наличием и распределением точечных дефектов).

### Список литературы

1. Sigmund P. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 7261–7267.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия. 1990.
3. Darken L.S., Gurry R.W. Physical Chemistry of Metals, Inc. New York Toronto London, Mc. Granw-Hill Book Company. 1953.
4. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах. М.: Атомиздат. 1972.
5. Калинин Б.А., Волков Н.В., Валиков Р.А., Якуткина Т.В., Яшин А.С. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 2. С.165-167.
6. Sigmund P., Grass-Marti A. // J. Nucl. Instr. Meth. 1980. V. 95. P.385–390
7. Sigmund P., Gras-Marti A. // J. Nucl. Instr. Meth. 1980. V. 168. P.389-394.
8. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. // Поверхность. 2004. № 8. С.48-52.

## THE INFLUENCE OF ION ENERGY AND IRRADIATION DOSE ON THE EFFICIENCY DOPING OF SUBSTRATES BY Al, Ti, Fe, Mo ATOMS OF FILMS BY ION MIXING

Dmity Safonov, Aleksandr Yashin, Nikolay Volkov, Boris Kalin  
NRNU "MEPhI", 31 Kashirskoe sh., Moscow, Russia, nvvolkov@mail.ru

In the present work was conducted to study the influence of dose and ion energy in the beam on the efficiency of modifying by atoms of the films near-surface layers of single crystalline Si and, Mo materials.

The atoms of the films were embedded in substrates by ion mixing under the influence of argon ion beam with a wide energy range  $E_{\min}$ – $E_{\max}$ =0.5–5 keV, the mean energy is 3 keV, the temperature of radiation not exceed 100°C.

It is shown that the penetration depth  $X_m$  is linearly dependent on the radiation dose in the range of values  $\Phi=(0.5–10) \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>, and the distribution of embedded atoms films  $C(x)$  has multiple maxima.

For example, the introduction of Al atoms into the single crystal Si-substrate is shown that the first maximum of distribution corresponds to the depth of the run the argon ions with an mean energy of  $\chi(\langle E \rangle)$ . The second maximum is in the region of the run ions with a maximum energy of  $\chi(E_{\max})$ .

The appearance of the third peak and subsequent peaks are due to radiation-stimulated processes including due to the influence of mechanical stresses on the depth of the substrate, the interaction of introduced atoms between themselves and with atoms of the substrate, the presence and distribution of point defects.

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В СТАЛИ SS316

Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец  
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, b.sungurov@gmail.com, g.d.t@kipt.kharkov.ua,  
karpoff@kipt.kharkov.ua, ruzhytskyi@kipt.kharkov.ua, iropanets@ukr.net

Получены данные по эволюции дефектной микроструктуры, уровням накопления и температурным интервалам удержания изотопа водорода - дейтерия в аустенитной стали SS316. Показано влияние вакансий, вакансионных комплексов, дислокационных структур, вакансионных и газонаполненных пор на удержание водорода. Изучена корреляция радиационно-индуцированного упрочнения нержавеющей стали SS316 и эволюции ее микроструктуры при облучении в интервале доз 0-25 смещений на атом (сна) при 300 К, а также влияние водорода на эти процессы.

### Введение

Поведение конструкционных материалов действующих и проектируемых ядерных реакторов определяет в значительной степени безопасную и экономичную эксплуатацию атомных станций. Среди факторов, вызывающих деградацию материалов, роль газообразных трансмутантов - гелия и водорода - является одной из наиболее значительных из-за их влияния на процессы вакансионного набухания и охрупчивания. В связи с этим были исследованы закономерности развития микроструктуры аустенитной нержавеющей стали SS316 от условий облучения, влияние создаваемых при этом дефектов на накопление и пространственно-концентрационные распределения ионно-имплантированного изотопа водорода – дейтерия.

Для исследований использовали образцы из стали SS316 состава (0.06 мас.% C; 0.67 Si; 1.77 Mn; 0.035 P; 0.015 S; 16.68 Cr; 12.01 Ni; 2.39 Mo; 0.01 Ti, ост. Fe), предварительно прошедшие аустенизирующий отжиг при температуре 1340 К в вакууме  $10^{-4}$  Па в течение одного часа. В начальной структуре стали наблюдаются аустенитные зерна с размерами около 30 мкм. Суммарная плотность дислокаций составляет  $\sim 10^8$  см $^{-2}$ .

Импламентацию ионов дейтерия с энергией 15 кэВ до дозы  $1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ , гелия с энергией 30 кэВ до дозы  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ , а также облучение стали SS316 ионами аргона с энергией 1.4 МэВ осуществляли при комнатной и повышенных температурах образцов. Облучения мишеней пучками тяжелых ионов аргона до различных доз осуществляли с целью создания повреждений на уровне 1-25 сна [1].

Изменение микроструктуры облученных образцов исследовали на электронном микроскопе ЭМ-125. Закономерности термоактивированного выделения имплантированных газовых ионов изучали методом термодесорбционной масс-спектрометрии. Пространственно-концентрационные профили дейтерия измеряли ядерно-физическими методами.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь SS316 при комнатной температуре, а также эволюция микроструктуры стали в процессе постимплантационного отжига. Установлено наличие двух слабо-разрешимых стадий выхода газа с максимумом вблизи  $\sim 400$  К.

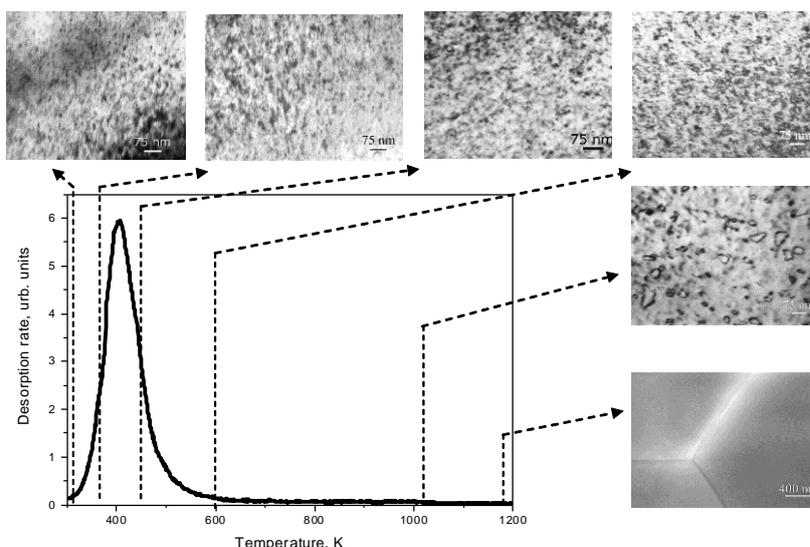


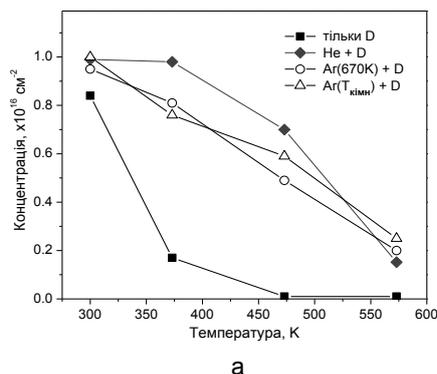
Рис. 1. Эволюция микроструктуры и термоактивированная десорбция дейтерия из стали SS316, облученной до дозы  $3 \cdot 10^{16}$  D $^+$ /см $^2$  при T=290 К

Облучение дейтерием до дозы  $\sim 1$  сна приводит к образованию дислокационных петель, которые остаются стабильными до температур  $\sim 800$  К. Заметный рост петель и их коалесценция происходят при температурах, выше 1000 К.

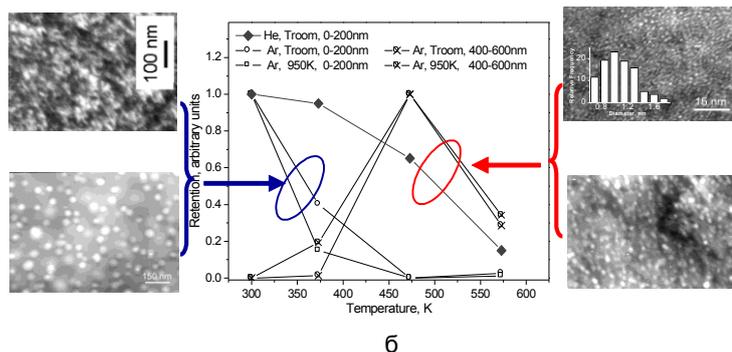
Выполнен анализ энергии связи дейтерия с ловушками по кривым термодесорбции с помощью численного моделирования, основанного на модели диффузии атомов газа в поле радиационных дефектов [2]. Расчеты проводились в предположении захвата дейтерия ловушками двух типов, причем первые ловушки могли удерживать не более одного атома дейтерия, а вторые обеспечивали захват до шести атомов дейтерия на ловушку. В результате были получены энергии связи дейтерия с ловушками 0.28 и 0.39 эВ, для стадий газовой выделенности с максимумами 385 и 425 К соответственно.

Величины энергий связи находятся в хорошем согласии со значениями энергий связи водорода с моновакансией в ГЦК-металлах при различной заселенности вакансий атомами водорода [3]. Принимая во внимание эти данные, а также отсутствие четкой корреляции между динамикой термодесорбции и эволюцией радиационно-индуцированной дислокационной микроструктуры (см. рис.1), мы полагаем, что наиболее предпочтительными местами захвата атомов дейтерия в исследованной аустенитной нержавеющей стали SS316 при дозах облучения около 1 сна являются дефекты вакансионного типа. Слабый захват дейтерия дислокационными петлями, вероятно, маскируется более сильными ловушками вакансионного типа.

Поведение водорода в металле качественным образом изменяется в случае предварительного облучения мишени ионами гелия или высокоэнергетическими ионами аргона.



а



б

Рис. 2. Общее (а) и в слоях 0-200 и 400-600 нм (б) количество дейтерия, имплантированного до дозы  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в сталь SS316 и захваченного на различных ионно-индуцированных дефектных структурах

Уменьшение концентрации дейтерия, который был сначала захвачен ловушками типа пор или дислокаций происходит при 373 К (рис. 2б). При этом дейтерий, высвобождающийся из ловушек, перемещается в объем, где происходит повторный его захват на аргоновых газовых пузырьках. Кроме того, на этом этапе часть дейтерия десорбируется из образца. Отметим, что при той же температуре (373 К) содержание дейтерия в структуре, созданной предварительным облуче-

С использованием комплекса экспериментальных методик показано, что в зависимости от режима облучения в интервале доз от 0.1 до 25 сна и температур от  $T_{комн}$  до 1050 К в стали SS316, помимо развития дислокационной структуры (петли, сетка дислокаций), наблюдается также образование пор и газовых пузырьков.

Формирование той или иной доминирующей микроструктуры зависит от температуры облучения и реализуется на различных глубинах, что обусловлено распределением концентраций радиационных дефектов и имплантированных газовых атомов. В случае облучения стали ионами  $Ar^+$  с энергией 1.4 МэВ можно условно выделить две зоны: 0-200 нм (высокая концентрация дефектов и отсутствие атомов аргона) и 400-600 нм (высокая концентрация дефектов и высокая концентрация атомов аргона). В первой зоне при низких температурах облучения формируется дислокационная структура, а при высоких – преимущественно, структура пор. В более глубокой области доминирующей структурой является система газонаполненных пузырьков.

Изучено взаимодействие радиационно-индуцированных структур с имплантированным дейтерием. Установлено, что среди широкого спектра конкурирующих дефектов наибольшую связь с водородом проявляют дефекты типа газонаполненных пузырьков, удерживающие дейтерий до высоких температур.

На рис. 2 приведены зависимости концентрации дейтерия от температуры в стали SS316 для указанных выше условий облучения. Данные были получены с помощью обработки профилей распределения дейтерия.

На рис. 2а представлено общее количество дейтерия по всей глубине зондирования, а на рис. 2б - количество дейтерия (нормированное на единицу) в двух слоях: 0-200 и 400-600 нм.

нием ионами гелия, остается неизменным. Из выше сказанного следует, что пузырьки, заполненные инертным газом (гелий или аргон), являются сильными ловушками для имплантированного дейтерия. Выход дейтерия из пузырьков происходит во время отжига при температурах  $\sim 600$  К.

Таким образом, выяснив механизмы захвата водорода на ловушках можно контролировать процессы переноса водорода в конструкционных

материалах и разработать способы уменьшения его негативного влияния.

Радиационное облучение приводит к сложным структурно-фазовым превращениям, которые обуславливают существенное изменение и деградацию исходных свойств, в том числе и механических. Для исследования изменений механических свойств конструкционных материалов атомных и термоядерных реакторов в качестве суррогата нейтронного облучения в последние годы часто применяют облучение ускоренными ионами.

Ионное облучение, по сравнению с нейтронным, имеет ряд преимуществ: низкую стоимость и относительную простоту эксперимента, отсутствие остаточной радиоактивности образца, возможность точного контроля концентрации и глубины внедрения ионов, и одновременной имплантации ионов (гелия и водорода). Однако ионное облучение, кроме явных предпочтений, часто имеет существенный недостаток - малую и лимитированную глубину поврежденного слоя, что затрудняет изучение механических свойств. Решение этой проблемы возможно при применении метода наноиндентирования, который обеспечивает исследование механических свойств образцов в приповерхностной области [4].

В работе исследовали изменение механических свойств нержавеющей стали SS316 и эволюцию ее микроструктуры после облучения пучками ионов аргона и дейтерия. Образцы облучали при комнатной температуре ионами аргона с энергией 1.4 МэВ до доз  $(0.04-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и 15 кэВ  $D^+$  до дозы  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Измерение нанотвердости проводили с помощью наноиндентора

Nanoindenter G200 (Agilent Technologies, Inc.), с использованием алмазной трехгранной пирамидки Берковича. Испытания выполнялись при постоянной скорости деформации в контакте, равной  $0.05 \text{ с}^{-1}$ .

Усредненное значение твердости необлученного образца стали SS316 составляет  $\sim(2.4 \pm 0.3) \text{ ГПа}$ . Из рис. 3а видно, что по сравнению с исходным материалом, облученные ионами аргона образцы демонстрируют прирост твердости 1-2 ГПа в диапазоне доз облучения 0.1-10 сна. Наиболее резкое увеличение твердости происходит в диапазоне низких доз облучения с постепенным выходом на квазинасыщение при дозах более 5 сна (рис. 3б). Аппроксимация полученных значений твердости степенной функцией вида  $H = H_c + A (\text{dpa})^p$  дает хорошее совпадение с экспериментальными данными при  $H_c=2.5 \text{ ГПа}$ ,  $A=1.18$  и  $p=0.17$ .

В общем случае, упрочнение материалов при облучении является следствием формирования микропустот, преципитатов, дислокационных петель и других дефектов, которые затрудняют движение дислокаций. Результаты, полученные в данной работе, указывают на эволюцию структуры от «черных точек» к петлям, и далее к комплексной структуре, образованной переплетениями дислокаций. Наибольшее влияние на упрочнение оказывают петли дислокаций с диаметром  $\sim 15 \text{ нм}$ .

На рис. 3б показана нанотвердость стали для концентраций дейтерия 0.8 и 8 ат.%. При наличии радиационных дефектов влияние изотопа водорода - дейтерия на упрочнение стали SS316 проявляется при его концентрациях более 1 ат.%.

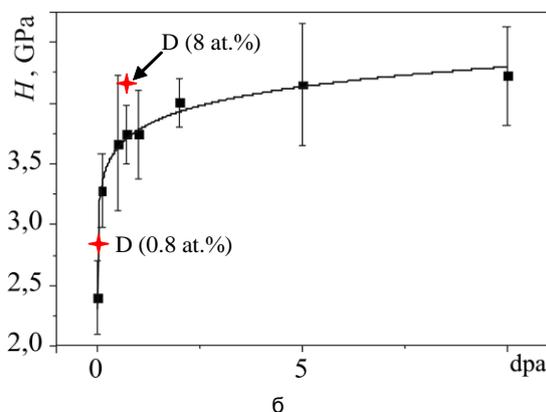
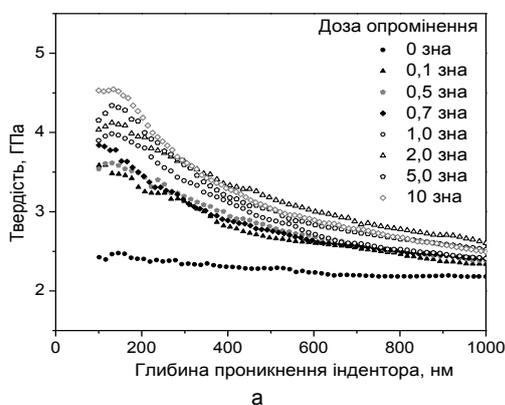


Рис. 3. Профили твердости в стали SS 316 после облучения ионами аргона в интервале доз 0.1-10 сна (а) и зависимость твердости стали от дозы облучения при комнатной температуре (б) (+ - данные по дейтерию)

### Заключение

Показано отсутствие корреляции между кинетикой термодесорбции и эволюцией радиационно-индуцированной дислокационной микроструктуры. При дозах облучения около 1 сна дефекты вакансионного типа являются наиболее предпочтительными местами захвата атомов дейтерия в исследованной аустенитной нержавеющей стали SS316.

Изучение влияния различных радиационно-индуцированных структур на захват водорода показало, что среди широкого спектра конкурирующих дефектов наибольшую связь с водородом

проявляют дефекты типа газонаполненных пузырьков, которые удерживают водород до температур  $\sim 600 \text{ К}$ .

Установлена корреляция между эволюцией микроструктуры и изменением твердости облученного слоя стали. Показано, что закрепление дислокаций, обуславливающее упрочнение стали SS316, более эффективно происходит на дислокационных петлях диаметром до 15 нм. Водород влияет на упрочнение стали SS316 при концентрациях более 1 ат.%.

**Список литературы**

1. Tolstolutskaia G.D., Ruzhytskyi V.V., Voyevodin V.N. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V.422. S710-S714.
2. Бендиков В.И., Карпов С.А., Ружицкий В.В. // Пре-принт. ХФТИ, 2003-2. 16 с.
3. Karpov S.A., Tolstolutskaia G.D., Sungurov B.S., Ruzhytskyi V.V. // PAST. 2017. № 2 (108). P. 36-40.
4. Головин Ю.И. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 12. С. 2113–2143.

## INFLUENCE OF DAMAGE MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES AND ACCUMULATION OF HYDROGEN IN SS316 STEEL

Bogdan Sungurov, Galina Tolstolutskaia, Sergey Karpov, Valeriy Ruzhytskyi, Igor Kopanets  
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"  
1 Akademicheskaya str., 61108 Kharkov, Ukraine, b.sungurov@gmail.com, g.d.t@kipt.kharkov.ua,  
karpoff@kipt.kharkov.ua, ruzhytskyi@kipt.kharkov.ua, iropanets@ukr.net

Data on the evolution of damage microstructure, as well as accumulation levels and temperature intervals of retention of the hydrogen isotope deuterium in SS316 austenitic steel were obtained. It has been established that vacancy-type defects are the most preferential trapping sites for deuterium atoms at irradiation doses of ~1 dpa (displacement per atom). The development of dislocation structures, vacancy and gas-filled pores is shown and their distribution by size is determined. The dependence of the amount of trapped deuterium atoms on the development of a defect structure upon annealing is determined. An essential hydrogen retention in the traps associated with helium and argon bubbles has been established, that support the data obtained for stainless steels irradiated in light water reactors. The correlation of radiation-induced hardening of SS316 stainless steel and the evolution of its microstructure during irradiation in the dose range of 0-25 dpa at 300 K was studied. It was found that hardening at such doses reaches 75% and saturated at 2 dpa. The greatest contribution to hardening is made by clusters of defects and dislocation loops with a diameter of less than 15 nm. At operating conditions hydrogen affects the hardening at concentrations of ~1 at. %.

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

В.В. Углов, Н.Т. Квасов, И.В. Сафронов, Н.Д. Комаров  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by

Предложена методика и проведены расчёты модуля упругости Юнга наноструктурированных материалов в зависимости от размеров и концентрации наночастиц. Определяющую роль здесь играют модули упругости матрицы и самих нановключений. Исследована кинетика дефектной системы с учётом рекомбинационных процессов и действия стоков, которыми являются наночастицы. Установлено наличие корреляции между упругими и радиационными свойствами наноструктурированных материалов.

**Введение**

Одним из путей повышения прочностных свойств, температурной и радиационной стойкости материалов является синтез нанокompозитных систем, представляющих собой в простейшем случае структурированную наноразмерными частицами матрицу. Физические свойства матрицы, отдельных наночастиц, их размеры и концентрация в совокупности определяют характеристики полученного таким образом материала. При этом следует учитывать, что между макроскопическим и наноразмерным состояниями должна существовать определённая переходная зона (размерная «граница»  $R_0$ ), обусловленная изменением физических свойств материала при соответствующем изменении его размера. Изменение физико-механических, магнитных, теплофизических и других свойств наночастиц может быть связано с деформацией материала, обусловленной поверхностным натяжением, уменьшением координационного числа в приповерхностном слое, изменением его группы симметрии, перестройкой архитектуры электронных оболочек, изменением энергии связи. Существенное влияние

на физические свойства нанообъектов могут оказывать также различные дефекты структуры.

**Основная часть**

Поверхностное натяжение, характеризуемое коэффициентом  $\sigma$ , приводит к деформации решётки  $\varepsilon(r)$ , значение которой в рамках теории упругости имеет следующий вид:

$$\varepsilon(r) = - \frac{2\sigma R^2}{3K(R^3 - r_0^3)} \left(1 - \frac{r_0^3}{r^3}\right), \quad (1)$$

где  $K$  – модуль всестороннего сжатия объёмного материала,  $r_0 \sim a_0$ ,  $a_0$  – постоянная решётки в равновесном состоянии,  $R$  – радиус сферической наночастицы.

Зависимость модуля упругости Юнга от деформации можно определить следующей формулой:

$$E(r) = B_0 [1 - 3\gamma\varepsilon(r)] U_b(r), \quad (2)$$

где  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена,  $U_b(r)$  – энергия связи,  $B_0 = \frac{36N\bar{\varepsilon}^2}{a_0^3 m_c(R)}$ ,  $N_0$  – концентрация атомов

решётки,  $m_k(R)$  – среднее значение координационного числа в сферической частице радиуса  $R$ .

Аппроксимация полученных в ряде компьютерных экспериментов зависимостей  $m_k(R)$  может быть выражена следующей формулой:

$$m_k(R) = m_k^0 (1 - k_1 e^{-k_2 R}), \quad (3)$$

где  $m_k^0$  – координационное число объёмного материала,  $k_1$  и  $k_2$  определяются отдельно для каждого конкретного вещества.

Энергию связи для деформированного металла оценивали из формулы для полной энергии кристалла [1]:

$$U_b(r) = -\frac{b_1}{a^3} - \frac{b_2}{a^2} + \frac{b_3}{a} - b_4, \quad (4)$$

где выражения для  $b_1, b_2, b_3, b_4$  приведены в работе [2],  $a(r) = a_0 [1 + \varepsilon(r)]$ .

Тогда зависимость  $E(R)$  можно определить из [3].

С целью определения модуля упругости Юнга  $E_{ns}$  наноструктурированного материала полученную зависимость  $E(R)$  необходимо трансформировать в степенной закон  $E(R) = A \left(\frac{R}{R_0}\right)^m$  [4], аналогичный закону Холла-Петча. Причём  $A$  и  $m$  определяются на интервале  $0 \leq R \leq R_0$  (где  $R_0$  – граничное значение  $R$ , при превышении которого модуль Юнга равен значению  $E_0$  для объёмного материала). Тогда согласно [4] можно записать:

$$E_{ns} = \frac{E_1(3E_2 + G_1) + (E_2 - E_1)(3E_1 + G_1)n_s}{3E_2 + G_1}, \quad (5)$$

где  $E_1$  – модуль упругости Юнга матрицы,  $G_1$  – модуль сдвига материала матрицы,  $E_2 \equiv E(R)$ ,  $n_s$  – объёмная доля наночастиц.

Пусть в циркониевой матрице распределены сферические наночастицы железа радиуса  $R$  и с концентрацией  $N_s$ . На рис. 1 представлены соответствующие зависимости  $E_{ns}(R, n_s)$ .

В ряде экспериментов показано, что наноструктурированные материалы обладают более высокой радиационной стойкостью. Это связывается в первую очередь с геттерирующей способностью наноразмерных включений.

Пусть при облучении наноструктурированного материала, например, нейтронами, скорость генерации элементарных дефектов в единичном объёме (вакансий ( $v$ ) и междоузельных атомов ( $i$ )) равна  $I$ .

Тогда скорость изменения концентрации  $v$  и  $i$  в объёме можно описать следующим уравнением [4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_j}{\partial t} = I - \mu_j D_j N_j - \frac{\chi}{N_0} N_i N_v + \\ + D_j \Delta N_j - \frac{D_j \nabla N_j}{k_b T} \vec{F}_j - \frac{D_j N_j}{k_b T} \nabla \vec{F}_j, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $j = i, v$ ;  $\mu_j$  – эффективность действия стоков в облучаемом материале;  $\chi$  – коэффициент рекомбинации  $i$  и  $v$ ;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\vec{F}_j$  – сила взаимодействия дефекта  $j$ -типа со стоком; размерность  $N_j$  –  $m^{-3}$ ;  $k_b$  – постоянная Больцмана;

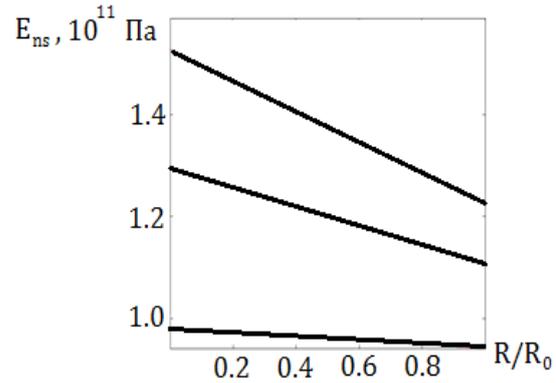


Рис. 1. Зависимость модуля упругости Юнга  $E_{ns}$  от радиуса наночастицы  $\frac{R}{R_0}$

$T$  – температура;  $\varepsilon_j = \frac{1}{\sqrt{\mu_j}}$  – длина пробега  $j$ -ого дефекта;

$$\chi = 4\pi\rho N_0(D_i + D_v) ; D_i = 8 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{0.15}{k_b T}\right),$$

$D_i = 1.4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{0.138}{k_b T}\right)$ , ( $D_i$  и  $D_v$  имеют размерности  $\frac{m^2}{c}$ ,  $k_b T$  – эВ);  $\rho$  – радиус объёма рекомбинации,

$$\rho = \left[\frac{\alpha}{2} + \left(\frac{\alpha^2}{4} + \beta\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}},$$

$\alpha = \frac{\eta e^2 a_0}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon U_m}$ ;  $\beta = \frac{3\kappa a_0 \Delta V_i \Delta V_v}{2U_m}$ ;  $N_0$  – концентрация атомов матрицы;  $\eta$  – валентность;  $e$  – заряд электрона;  $\Delta V_i$  и  $\Delta V_v$  – дилатационные объёмы междоузельного атома и вакансии соответственно;  $\varepsilon$  – динамическая диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $U_m$  – энергия миграции. Для нашего случая  $\mu_j = 4\pi R N_s$  [5].

Существенные трудности здесь представляет собой определения функциональной зависимости силы, действующей на дефект со стороны нановключения. В монокристаллической матрице можно предположить дислокационный характер этой зависимости:

$$F(r) = -F_k \left(\frac{R_d}{r}\right)^2, \quad (7)$$

где  $F_k \sim \frac{2U_m}{a_0}$ .

Решение уравнения (6) проводится сначала для одной наночастицы ( $N_s = 1 m^{-3}$ ), а затем результат обобщается для  $N_s$  количества наночастиц, находящихся в единичном объёме. Из проведенных расчётов согласно уравнения (6) следует, что количество радиационных дефектов начинает существенно уменьшаться при  $N_s \geq (R_d + 2R)^{-1/2}$ . Величина  $R_d$  определяется из условия  $\left|\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=R_d} = \frac{2U_m}{a_0}$ , где  $U(r) = \frac{Gb\delta \sin\theta}{\pi r}$ ,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\delta$  – дилатационный объём дефекта ( $\delta \sim V_i$ ).

Это, естественно, является положительным результатом наноструктурирования материалов.

Однако при температурном разогреве, сопровождающем радиационное воздействие на такие материалы, будет иметь место формирование сложного напряженно-деформированного состояния системы. Термоупругие деформации  $\varepsilon(r)$  в

отдельной наночастице могут быть получены из следующего уравнения:

$$\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} \nabla(\nabla \vec{u}) - \frac{3(1-2\nu)}{(1+\nu)} \nabla \times \nabla \vec{u} = \alpha \nabla T(r, t), \quad (8)$$

где  $\nu$  – соотношения Пуассона,  $\vec{u}$  – смещение,  $\alpha_t$  – коэффициент линейного температурного расширения,  $T(r, t)$  – температура наночастицы,  $\varepsilon(\vec{r}) = \frac{d\vec{u}(\vec{r})}{dr}$ .

Напряженное состояние материала вследствие разогрева наночастицы определялось методом Эшелби введением соответствующей деформационной матрицы, и формула для давления  $P$  будет иметь следующий вид:

$$P(r, t) = \Phi_1(t) \cdot \Phi_2(r, t), \quad (9)$$

где  $\Phi_1(t) = \frac{2}{9} \frac{\alpha E (1-2\nu)(1+\nu) K_1}{\xi(t)(1+\nu)^2 [3(1-\nu)K - (1+\nu)(K_1 - K)]}$ ,  $K_1$  – модуль сжатия наночастицы,  $\Phi_2(r, t) = \left( \frac{2}{r^2} + 2\xi(t) e^{-\xi(t)r^2} - \frac{2}{r^2} \int_0^r e^{-\xi(t)r'^2} dr' + \frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)R^2} \int_0^R e^{-\xi(t)r'^2} - \frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)R^2} e^{-\xi(t)r^2} \right)$ ,  $\xi(t) = \frac{1}{4Dt}$ .

На рис. 2 представлен профиль давления в матрице в результате единичного акта взаимодействия ускоренного иона с материалом.

Такой уровень давления, очевидно, будет приводить к локальному разрушению материала. Здесь возникает также проблема, связанная с размерными эффектами в наночастицах. В связи с уменьшением координационного числа и энергии связи при уменьшении размеров наночастицы будет также уменьшаться и температура ее плавления:

$$T_{пл}(R) = T_{пл}^0 (1 - k_2 e^{-k_4 R}), \quad (10)$$

Это в свою очередь будет приводить к ухудшению жаропрочных свойств наноструктурированных материалов.

## Заключение

Наноструктурирование материалов позволяет

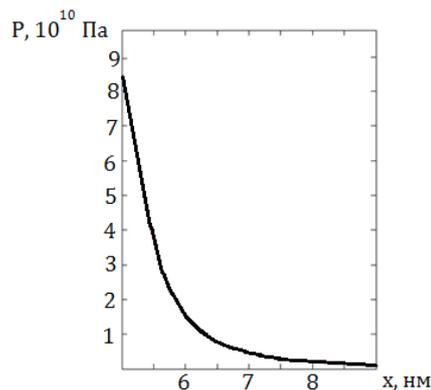


Рис. 2. Пространственный профиль упругих напряжений в окрестности наночастицы размером 5 нм

управлять как упругими свойствами, так и их радиационной стойкостью. Однако сильное различие упругих характеристик матрицы и нановключений может приводить при нагреве к разрушению материала. Кроме того, размерные эффекты обусловят преждевременное плавление наночастиц.

## Список литературы

1. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972. 618 с.
2. Углов В.В., Квасов Н.Т., Ремнев Г.Е., Поликарпов Р.В. О физической природе пороговой энергии смещения в радиационной физике // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. №11. С. 96-103.
3. Uglov V.V., Doroshevich I.L., Kvasov N.T., Remnev G.E., Shymanski V.I. On physical properties of nanoparticles: size effect and scale of nanoobjects // Phys. Status Solidi. 2016. P. 1-5.
4. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982. 334 с.
5. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев: Научкова думка, 1988. 236 с.

## PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS AND THEIR RADIATION RESISTANCE

V.V. Uglov, N.T. Kvasov, I.V. Safronov, N.D. Komarov

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

One of the ways to improve the strength properties, the temperature and radiation resistance of materials is the synthesis of nanocomposite systems, which in the simplest case are a matrix structured by nanoscale particles. The change in physical, mechanical, magnetic, thermophysical and other properties of nanoparticles can be related to deformation of the material due to surface tension, reduction of the coordination number in the near-surface layer, change in its symmetry group, restructuring the architecture of electronic shells, changing binding energy. A significant influence on the physical properties of nanoobjects can also have various structural defects. The dependence of Young's modulus of elasticity on the radius of a nanoparticle was determined in treatise [3]. In order to determine the Young's modulus of elasticity of a nanostructured material, the resulting formula for  $E(R)$  must be transformed into a power law  $E(R) = A \left(\frac{R}{R_0}\right)^m$ . Similar to the Hall-Petch law. Moreover,  $A$  and  $m$  are defined on the interval  $0 \leq R \leq R_0$  (where  $R_0$  is the boundary value of  $R$ , when exceeded, the Young's modulus is equal to the value of  $E_0$  for the bulk material). Then, according to [3], we can write:  $E_{ns} = \frac{E_1(2E_2 + G_1) + (E_1 - E_2)(2E_2 + G_1)^{m_2}}{2E_2 + G_1}$ , where  $E_1$  is the Young's modulus of the matrix,  $G_1$  is the shear modulus of the matrix material,  $E_2 \equiv E(R)$ ,  $n_s$  is the volume fraction of the nanoparticles,  $E_{ns}$  is the Young's modulus of the nanostructured material. During the experiments it was shown that nanostructured materials have a higher radiation resistance. This is associated primarily with the generating capacity of nanoscale inclusions. Let the rate of generation of elementary defects in a unit volume (vacancies (v) and interstitial atoms (i)) be equal to  $I$  when the nanostructured material is irradiated, for example, by neutrons. Then the rate of change in the concentration of v and i in the volume can be described by the following equation:  $\frac{\partial N_j}{\partial t} = I - \mu_j D_j N_j - \frac{\sigma}{N_0} N_i N_v + D_j \Delta N_j - \frac{\sigma_j N_j}{k_B T} F_j - \frac{\sigma_j N_j}{k_B T} \nabla^2 F_j$ . An analysis of this equation shows that, as in the case of simple materials, the nanostructured systems also have a correlation between physico-mechanical and radiation properties. However, the correlation mechanisms are different in both cases.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ИМПЛАНТИРОВАННОГО БОРА В КРЕМНИИ

А.Р. Челядинский, В.Б. Оджаев

Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Chelyadinski@bsu.by](mailto:Chelyadinski@bsu.by)

Исследована диффузия имплантированного бора в кремнии (дозы ионов  $6 \cdot 10^{13}$  –  $3.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) при быстром термическом отжиге и отжиге в печи в зависимости от длительности отжига, содержания радиационных дефектов (дополнительное облучение ионами Si<sup>+</sup>), легирования слоев примесью Ge или С. Коэффициент диффузии бора определяется перераспределением его по междоузельному и вакансионному каналам в результате взаимодействия с точечными дефектами. При ламповом отжиге атомы бора вытесняются в быстрый междоузельный канал междоузельными атомами Si, и коэффициент диффузии бора превышает собственное значение при 1050°C в 10 раз. С истощением избыточных атомов Si и захватом примеси на избыточные вакансии коэффициент диффузии бора (термоотжиг в печи) уменьшается в 10 раз по сравнению с собственным значением. Коэффициент диффузии бора достигает собственного значения через 60 мин отжига при 1050°C. Система уравнений диффузии бора с учетом дефектно-примесного взаимодействия описывает экспериментальные профили.

### Введение

Аномалии в диффузии ионно-имплантированного бора в кремнии не находили долгое время однозначной интерпретации. Замедление диффузии имплантированного бора при термоотжиге по сравнению с обычной диффузией в объемном кремнии связывали с захватом примесей на ловушки типа дислокационных петель, дефектов упаковки [1], захватом на избыточные вакансии [2]. Вместе с тем, и ускорение диффузии внедренного бора при быстром термическом отжиге (секундные длительности) также связывалось с диффузией бора по избыточным вакансиям [3]. В нашей работе исследовано влияние радиационных дефектов на диффузию имплантированного бора как в процессе быстрого термического отжига, так и термоотжига в печи. Концентрация дефектов в слоях варьировалась путем предварительного облучения ионами Si<sup>+</sup> различными дозами. В работе изучалась также диффузия бора в слоях, содержащих ловушки для определенного типа дефектов, чтобы прояснить роль вакансионных и междоузельных дефектов в диффузионных процессах. Чтобы выделить вклады различных механизмов в наблюдаемые аномалии в диффузии бора изучалась зависимость коэффициента диффузии от времени

### Результаты и их обсуждение

Зависимость коэффициента диффузии имплантированного бора от времени отжига исследована при ламповом отжиге длительностью до 30 с и затем при термоотжиге в печи. Для импульсного отжига при длительности 7 с коэффициент диффузии в 10 раз превышает собственное значение. С увеличением длительности лампового отжига коэффициент диффузии падает и при временах более 17 с становится меньше собственного значения. При увеличении длительности термоотжига в печи до 40 мин коэффициент диффузии бора приближается к собственному значению.

Исследования диффузии имплантированного бора в зависимости от концентрации в слоях радиационных дефектов дали следующие результаты: При низких дозах ионов бора ( $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>) без дополнительного облучения ионами Si<sup>+</sup> кон-

центрация дефектов составляла  $7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, коэффициент диффузии D ( $7 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>) при ламповом отжиге (1050°C, 15 с) превышал собственное значение ( $1 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>) в 7 раз. С ростом концентрации радиационных дефектов D увеличивался до  $7 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>, т.е. в 10 раз. Это обусловлено вытеснением части атомов бора из узлов в быстрый канал диффузии междоузельными атомами Si (эффект Воткинса). При средних дозах ионов В<sup>+</sup> ( $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) коэффициент диффузии возрастал от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $3.5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>, т.е. всего в 1.7 раза. При больших дозах ионов бора ( $3.7 \cdot 10^{15}$ ) дополнительное введение радиационных дефектов не приводит к росту коэффициента диффузии, что указывает на существование собственного внутреннего источника ускоренной диффузии бора при его больших концентрациях.

При термоотжиге в печи при низкой дозе ионов В<sup>+</sup> ( $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>) концентрация дефектов в слое ( $7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) сравнима с объемной концентрацией бора и захват его на избыточные вакансии приводит к уменьшению коэффициента диффузии. С увеличением концентрации дефектов коэффициент диффузии бора растет с  $1.5 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup> до  $8 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> в результате диффузии по избыточным вакансиям. Но и в пределе при дозе ионов Si<sup>+</sup>  $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (начало аморфизации слоя) коэффициент диффузии не достигает собственного значения, поскольку в этом случае исключается быстрый канал диффузии по междоузлиям.

При средних дозах ионов В<sup>+</sup> ( $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) объемная концентрация бора в слое больше концентрации дефектов вследствие того, что начиная с дозы ионов  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> дефекты накапливаются сублинейно ( $C_{\text{деф}} \sim \Phi^{0.5}$ ). Поэтому только с дополнительным облучением ионами Si<sup>+</sup> коэффициент диффузии В<sup>+</sup> уменьшается с  $3 \cdot 10^{-13}$  до  $7 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Полученные результаты говорят о двухпоточной диффузии бора в кремнии, и скорость диффузии по междоузлиям выше скорости диффузии по вакансиям.

Введение в имплантированный слой примесей С (рис. 1) или Ge (рис. 2) приводит к снижению коэффициента диффузии бора. Это обусловлено тем, что эти примеси являются ловушками для

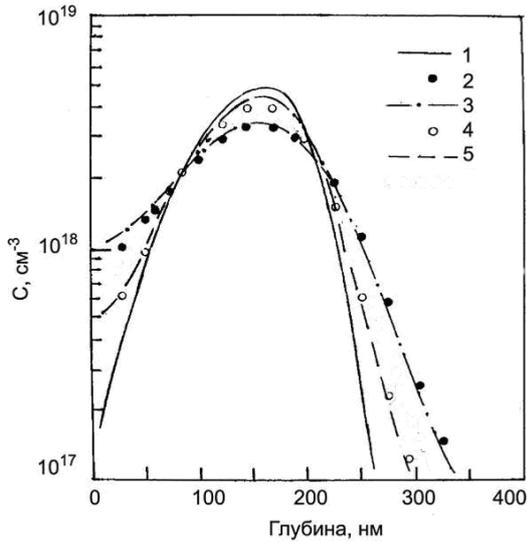


Рис. 1. Профили диффузии имплантированного бора ( $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 45 кэВ) в кремнии (2, 3) и в слоях кремния, предварительно легированных углеродом дозой  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (4, 5). Ламповый отжиг,  $1050^\circ\text{C}$ , 15 с. 1 - исходн. расч. 2, 4 - эксп., 3, 5 - расч.

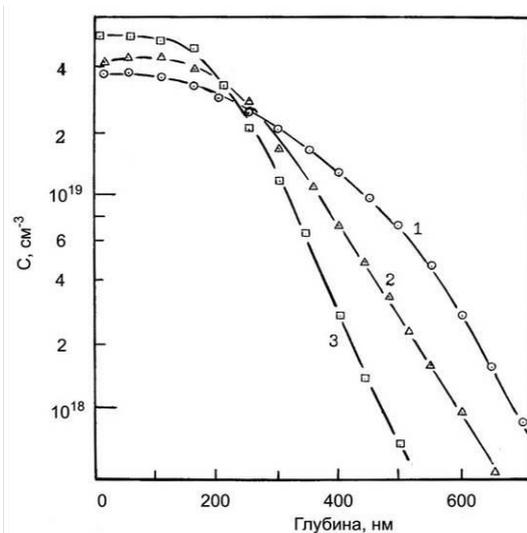


Рис. 2. Профили диффузии имплантированного бора  $1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в кремнии (1) и в слоях кремния, предварительно легированных германием (2,3): 2 -  $\Phi_{\text{Ge}} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 3 -  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

междоузельных атомов Si через эффект Воткинса. Предположение авторов [4], что ускоренная диффузия бора обусловлена упругими напряжениями несоответствия вследствие различия в периодах решетки имплантированного слоя и подложки не подтверждается нашими экспериментами. Противоположное воздействие атомов Ge и C на решетку кремния и одинаковый характер влияния их на коэффициент диффузии бора говорит о том, что упругие напряжения на границе слоя и подложки не ускоряют его диффузию.

Для описания диффузии имплантированного бора в кремнии записана следующая система уравнений:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - K_{bsr} C_i C_{B^s} - K_{bi} C_i C_v \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{B^s}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{B^s} \frac{C_v}{C_v^{eg}} \frac{\partial C_{B^s}}{\partial x} \right) - K_{bsr} C_i C_{B^s} + K_{bsf} C_{B^s} C_v - K_{bsi} C_{B^s} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{B^i}}{\partial t} = D_{B^i} \frac{\partial^2 C_{B^i}}{\partial x^2} - K_{bsf} C_v C_{B^i} + K_{bsr} C_i C_{B^s} + K_{bsi} C_{B^s} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + K_{bsi} C_{B^s} - K_{bsf} C_v C_{B^s} - K_{bi} C_i C_v \quad (4)$$

где  $C_i$  – концентрация междоузельных атомов Si,  $C_{B^s}$  – концентрация атомов бора в узлах решетки,  $C_{B^i}$  – концентрация атомов бора в междоузлиях,  $C_v$  – концентрация вакансий,  $D_i$  – коэффициент диффузии междоузельных атомов Si,  $D_{B^s}$  – коэффициент диффузии бора по вакансиям,  $D_{B^i}$  – коэффициент диффузии бора по междоузлиям,  $D_v$  – коэффициенты диффузии вакансий,  $K_{bsf}$  – коэффициент захвата междоузельного атома бора на вакансию,  $K_{bsr}$  – коэффициент в реакции Воткинса,  $K_{bsi}$  – коэффициент теплового выброса атома бора из узла,  $K_{bi}$  – коэффициент аннигиляции междоузельного атома кремния с вакансией.

Значения коэффициентов диффузии и реакций компонентов представлены в таблице.

Таблица. Значения коэффициентов диффузии и реакций компонентов в системе уравнений (1-4)

$D_i, \text{ см}^2\text{с}$	$D_{B^s}$	$D_{B^i}$	$D_v$
$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-17}$	$3.5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$
$K_{bsf}, \text{ см}^3\text{с}^{-1}$	$K_{bsr}, \text{ см}^3\text{с}$	$K_{bi}, \text{ см}^3\text{с}^{-1}$	$K_{bsi}, \text{ с}^{-1}$
$2 \cdot 10^{-19}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$

Граничные условия для концентраций точечных дефектов и бора следующие:

$$C_i(x=0) = C_i^E \quad (5)$$

$$C_v(x=0) = C_v^{Eq} \quad (6)$$

$$dC_{B^s}/dx(x=0) = 0 \quad (7)$$

$$dC_{B^i}/dx(x=0) = 0, \quad (8)$$

т.е. поверхностная концентрация вакансий и междоузельных атомов Si равна равновесному значению, для атомов B поверхность является отражающей границей.

Рассчитанные профили диффузии бора в имплантированных слоях кремния достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (рис.1).

В слоях, дополнительно облученных различными дозами ионов  $\text{Si}^+$ , исследовались параллельно с диффузией имплантированного бора остаточные протяженные нарушения. С ростом концентрации точечных дефектов растет концен-

трация образующихся при отжиге протяженных дефектов, однако коэффициент диффузии бора не уменьшается, как это предполагалось в работе [1], вследствие захвата бора на остаточные дефекты, а увеличивается. Это не подтверждает заключение авторов о причине падения скорости диффузии бора при термоотжиге в печи.

### Заключение

Таким образом, диффузия имплантированного бора в кремнии определяется результатом перераспределения бора по междоузельному и вакансионному каналам в результате взаимодействия с точечными дефектами. Вытеснение бора в междоузлия по механизму Воткинса и захват бора на вакансии являются конкурирующими процессами. Сечение замещения по Воткинсу больше сечения захвата атомов бора на вакансии, и в начальные моменты отжига (секундные длительности) преобладает вытеснение бора в быстрый междоузельный канал, и коэффициент диффузии является аномально большим (в 10 раз превышает собственное значение при 1050°C). С истощением концентрации собственных междоузельных дефектов атомы бора захватываются на избыточные вакансии как на ловушки, и коэффициент диффузии (термоотжиг в печи) бора уменьшается. Минимальное значение коэффициента диффузии бора (в 10 раз меньше собственного значения) имеет место, когда концентрации бора и вакансий соизмеримы. В этом случае нет бора в

быстром междоузельном канале диффузии. При дополнительном облучении ионами Si<sup>+</sup> концентрация вакансий становится намного больше концентрации примеси, и коэффициент диффузии бора растет за счет диффузии по избыточным вакансиям, но и в пределе (начало аморфизации) остается меньше собственного значения вследствие подавления междоузельного канала. Падение коэффициента диффузии не является результатом взаимодействия атомов бора с остаточными протяженными дефектами. Система диффузионных уравнений описывает экспериментальные профили диффузии имплантированного бора в кремнии.

### Список литературы

1. *Servidori M., Gemball F.* Reduction of phosphorus transient enhanced diffusion due to extended defects in ion implanted silicon // Nucl. Instr. Meth. B. 1989. V. 39. № 2. P. 347-351.
2. *Gibbons J.F.* Acceptor profiles obtained by diffusive redistribution of implanted impurities during annealing // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 23. № 1. P. 49-51.
3. *Aleksandrov O.V., Kozlovskii V.V., Popov V.V., Samorokov V.E.* Diffusion of impurities from implanted silicon layers by rapid thermal annealing // Phys. Stat. Sol. A. 1986. V. 110. № 2. P. K61-65.
4. *Пантелеев В.А., Гугина Т.С., Андон В.Н., Еловская А.И.* Влияние упругих напряжений на диффузионные процессы в полупроводниках // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 181-184.

## MODELLING OF IMPLANTED BORON DIFFUSION IN SILICON

A.R. Chelyadinskii, V.B. Odzaev  
*Belarusian State University,*  
 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, chelyadinski@bsu.by

It is shown that implanted boron diffusion is determined by redistribution of boron atoms on interstitial and vacancy channels as result of the interaction with point defects. In the early phase of lamp annealing the displacement of boron atoms out the lattice sites predominates (Watkins effect), and transient enhanced diffusion takes place. Then at the furnace treatment boron atoms are captured on surplus vacancies and diffusion coefficient become anomaly low. Reduction of the diffusion coefficient does not due to boron interaction with residual extended defects. The system of boron diffusion equations taking into account defect-impurity interaction describes the experimental profiles.

## PROPERTIES OF $\text{As}_2\text{Se}_3$ CHALCOGENIDE GLASSES MODIFIED BY MANGANESE

L.O. Revutska<sup>1)</sup>, O.P. Paiuk<sup>2)</sup>, A.V. Stronski<sup>2)</sup>, A.Yo. Gudymenko<sup>2)</sup>,  
M.V. Vuichyk<sup>2)</sup>, Ts.A. Kryskov<sup>3)</sup>, P.F. Oleksenko<sup>2)</sup>, E. Lahderanta<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>National Technical University of Ukraine "KPI", 37 Peremohy ave., 03056 Kyiv, Ukraine,  
liubov.revutska@gmail.com

<sup>2)</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41 Nauky ave., 03680 Kyiv,  
Ukraine, paiuk@ua.fm, stronski@isp.kiev.ua, oleksenko@isp.kiev.ua

<sup>3)</sup>Kamianets-Podilsky National University, 61 Ogienko str., 32300 Kamianets-Podilsky, Ukraine,  
fizkaf@ua.fm

<sup>4)</sup>Laboratory of Physics, School of Engineering Science, Lappeenranta University of Technology,  
FI-55851 Lappeenranta, Finland, erkki.lahderanta@lut.fi

This work is concerned with the study of structural, optical, thermal and magnetic characteristics of the amorphous bulk  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses doped with Mn (concentration 2 and 5 wt. %). The studied glasses were synthesized by standard melt-quenched technique in evacuated quartz ampoules with subsequent air quenching.

Structural studies were carried out using Raman and FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. The radial distribution functions of doped and undoped bulk glasses were obtained and analyzed. In Raman spectra, main observed effect under the introduction of dopants was the change of relative concentration of main and non-stoichiometric structural unit characteristic for  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses. Influence of transition metals on the optical properties of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass was studied in mid-IR region. Introduction of transitional and rare-earth elements changes magnetic properties of investigated chalcogenide glasses.

### Introduction

Chalcogenide glasses (ChGs) are typical representatives of non-oxide glasses. ChGs due to their unique properties: transparency in IR region, quasistability, numerous photoinduced phenomena, ion-conductivity of doped ChGs serve as a base of their application including integrated and non-linear optics, information technology, etc.

In spite of a wide range of compositions in binary, ternary and more complex systems of ChGs, the problem of modification of parameters still exists. The properties of ChGs can be changed by doping with transitional metals or rare-earth elements resulting in change of thermal, optical, luminescent and magnetic properties [1, 2].

Composite multilayer nanostructures on the base of ChGs are particularly interesting because they enable to realize one-step direct recording of surface relief without selective etching [3-5].

This work is concerned with the study of structural, optical, thermal and magnetic characteristics of the amorphous bulk  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses modified by introduction of Mn (concentration 2 and 5 wt. %).

### Experimental

The  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses with manganese concentration from 0 up to 5 wt. % Mn were prepared by standard melt-quenching technique using constituent elements of 6N purity in vacuum-sealed ampoules.

The amorphous nature of the samples was verified at room temperature by X-ray diffraction (XRD) technique using ARL X'tra (Thermo scientific) diffractometer equipped with a copper tube ( $\lambda=0.154$  nm).

Room temperature Raman spectra were recorded using Fourier spectrophotometer Bruker IFS-55 Equinox with FRA-106 attachments (measurement resolution –  $1\text{ cm}^{-1}$ ). Nd:YAG laser

light at wavelength of  $1,06\ \mu\text{m}$  was used for excitation.

Room temperature transmission spectra in the  $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  region were recorded using an FT spectrometer "Perkin Elmer" Spectrum BXII.

Thermal properties were studied using differential scanning calorimetry (DSC technique),  $T_g$  values for undoped and doped glasses were obtained by NETZSCH DSC 404 calorimeter (with accuracy  $\pm 0.5\text{K}$ ). Calorimetric measurements were carried out using powder samples ( $m\sim 20$  mg) in argon atmosphere under temperature changes within  $40\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ . Heating rate was  $q=10\text{ K/min}$ .

Magnetizations of samples were measured with Cryogenic S600 Super-conducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer in the temperature range of  $4\text{--}300\text{ K}$  and in magnetic field up to  $5\text{ T}$ .

### Results and discussion

#### X-ray diffraction

The experimental XRD profiles from glasses of different compositions were similar but showed a systematic variation with composition. Diffraction profiles confirm the amorphous nature of the chalcogenide glass, which is a disordered system without long-range order and three-dimensional periodicity. However, there is short-range order in which the atoms around any system of atoms can be described radial distribution function of the atoms (RDF) [6, 7].

In Fig.1 the calculated RDF profiles for Mn doped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  samples with Mn concentration 0%, 2% and 5 wt. % are shown. The location of the peaks indicates prominent interatomic distances and the area under peaks, after correction for differences in scattering factors, gives a measure of the average coordination number. As can be seen, the addition of manganese slightly affects the structure. The results generally are in agreement with the results of

previous researchers on the structure of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses using X-ray analysis [8, 9].

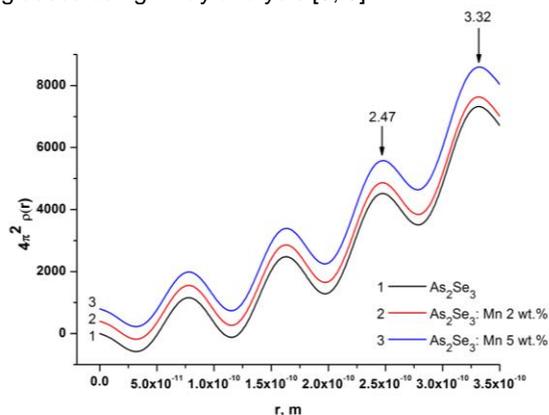


Fig. 1. The RDF profiles for Mn doped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  with Mn concentration (0%, 2% and 5 wt.%) (the plots are shifted along the y-axis for clarity)

### Raman spectra

From Fourier Raman spectra information on the structural changes in As–Se glasses doped with transitional metals was obtained (Fig. 2). Analysis of Raman spectra of binary chalcogenide glasses  $\text{As}_2\text{Se}_3$  have evidenced the presence of nanophase separation effects. Introduction of manganese leads to the intensity increase of 116, 136, 150, 259  $\text{cm}^{-1}$  bands corresponding to non-stoichiometric molecular fragments containing homopolar As-As bonds and intensity decrease of 460  $\text{cm}^{-1}$  band corresponding to Se-Se bonds [10-12]. The most intense 231  $\text{cm}^{-1}$  band of Raman spectra of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses corresponds to symmetric vibrations of  $\text{AsSe}_{3/2}$  pyramidal units. In the obtained spectra we have detected decrease of this band intensity. The intensity of band at 208  $\text{cm}^{-1}$  which is attributed to the vibrations of As-As bonds in  $\text{As}_4\text{Se}_4$  unit as can be seen Fig. 2 is increasing with growth of Mn concentration.

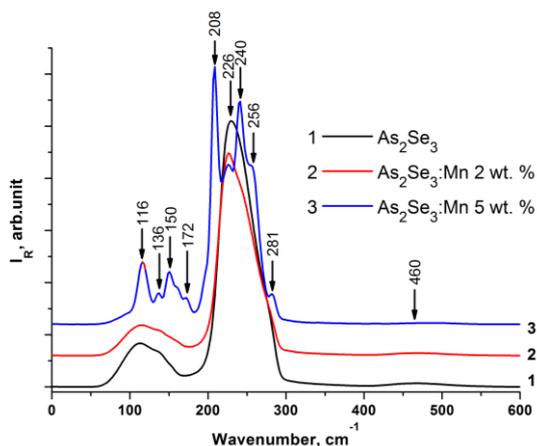


Fig. 2. Raman spectrum of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  manganese doped in different concentrations (the curves are shifted along the y-axis for clarity)

### FTIR transmission spectra

The infrared transmission spectra of  $\text{As}_2\text{Se}_3$ :Mn chalcogenide glasses are shown in Fig. 3 and are

characterized by several well resolved absorption bands. These bands are observed in the ranges 2.12÷2.9  $\mu\text{m}$  (O-H), 4.23  $\mu\text{m}$  ( $\text{CO}_2$ ), 4.27÷4.28  $\mu\text{m}$  (Se-H), 6.29  $\mu\text{m}$  (O-H), 12.69÷13.09  $\mu\text{m}$  (As-O), 15.34÷15.45  $\mu\text{m}$  (As-O). A comparison of FTIR transmission spectra for chalcogenide glass compositions  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 2 wt.% and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.% shows the changes of optical properties [11]. The objective was to determine the effects of manganese doping on IR transparency within the 8-12  $\mu\text{m}$  window. Major observations from the data are:

- manganese doping decreases transmission within the window;
- FTIR transmission spectra for  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 2 wt.% and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.% become rounded between 8-12  $\mu\text{m}$ ;
- the most transparent glass from 8-12  $\mu\text{m}$  via FTIR was  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Although arsenic triselenide has the flattest FTIR spectra, it cuts off rather sharply at 11.8  $\mu\text{m}$ , while the  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 2 wt.% and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.% cut off more gradually and are actually more transparent at even slightly higher wavelengths;
- several very weak absorption bands below 8  $\mu\text{m}$  indicate about existence of hydroxyl and oxide complexes.

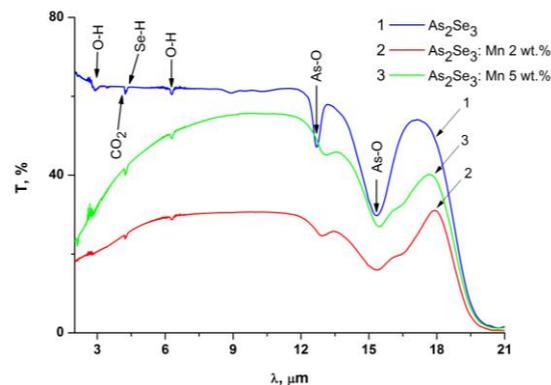


Fig. 3. Mid-infrared transmission spectra of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  doped by Mn

### Thermal properties

Thermal properties ( $T_g$  values for undoped [13-15] and doped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses) were studied using differential scanning calorimetry. The glass transition temperature  $T_g$  was determined for all compositions:  $\text{As}_2\text{Se}_3$   $T_g=185.2$  °C,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 2 wt.%  $T_g=192.6$ °C,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.%  $T_g=191.1$ °C. Thermograms for As-Se: Mn with different Mn content (heating rate – 10 K/min) is shown in Fig.4. It is necessary to note, that with the increase of heating rate,  $T_g$  value is shifted towards the higher temperatures.

### Magnetic properties

Pure chalcogenide glasses  $\text{As}_2\text{Se}_3$  are diamagnetics. Introduction of Mn with concentrations up to 5 wt.% changes magnetic properties of investigated chalcogenide glasses [16-17]. In the fields near 5 T  $M(T)$  dependence is observed, which is the characteristic for paramagnetics and

ferromagnetics in the paramagnetic range of temperature.

The mass magnetization  $M$  (T) in  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.% glass ( $B=0.008$  T) shows a sharp increase with decreasing of temperature, which indicates the PM-FM transition at the Curie temperature  $T_C \sim 14$  K.

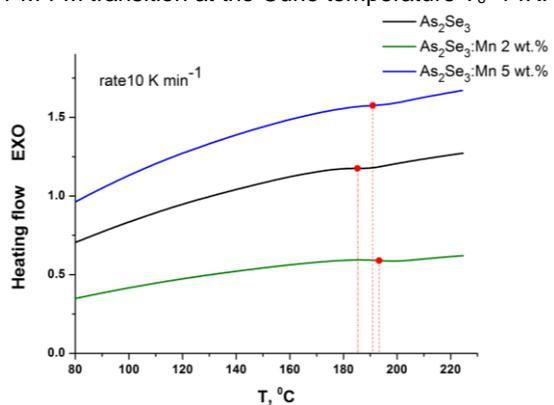


Fig. 4. Thermograms for  $\text{As}_2\text{Se}_3$  with different Mn content

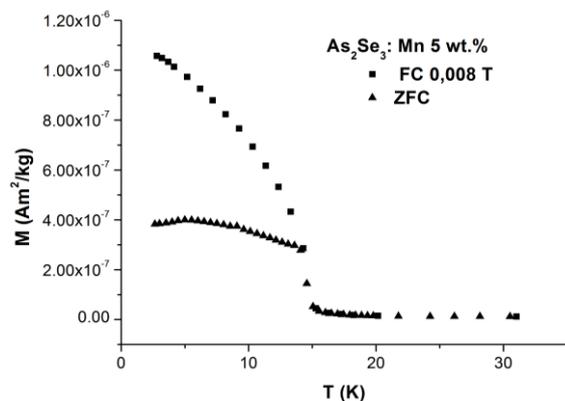


Fig. 5. Dependence of mass magnetization  $M(T)$  of  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : Mn 5 wt.% in magnetic field 0.008 T

## Conclusion

In this paper the results of X-ray diffraction, Raman and mid-IR spectroscopy, DSC technique and magnetic studies for characterization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses are presented. It was shown that modification of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glasses by Mn impurity

introduction significantly influences the optical, thermal and magnetic properties of chalcogenide glasses. This can be used for the direct recording various surface relief's using composite multilayer nanostructures on the base of chalcogenide glasses and creation optical elements with unique properties [18], optimization of sensitivity, stability improving of registering media on their base, etc.

## References

1. Iovu M. S. // J. Nanomater Biostructures. 2007. № 2. P. 201-206.
2. Stronski A. et al. // Ceram. Int. 2015. № 41. P. 7543-7548.
3. Achimova E. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2015. № 47. P. 566-572.
4. Stronski A. et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2015. № 409. P. 43-48.
5. Stronski A. et al. // J. Nano Res. 2016. № 39. P. 96-104.
6. Petkova T., Petkov P., Vassilev S., Nedeva Y. // Surf. Interface Anal. 2004. № 36. P. 880-883.
7. Moroz E. M. et al. // Russ. Chem. Rev. 2011. № 80. P.315-334.
8. Bauchy M., Micoulaut M. J. // Non. Cryst. Solids. 2013. №377. P.34-38.
9. Fabian M. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2010. № 253, P.12053.
10. Stronski A.V., Vlcek M., Stetsun A.I., Sklenar A., Shepeliavyi P.E. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. №270. P.129-136.
11. Iaseniuc O., Iovu M., Badea M., Boerasu I., Enachescu M. // Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. 2015. №9258. P. 2-8.
12. Venger E., Melnichuk A., Stronski A. Photo-stimulated processes in vitreous chalcogenide semiconductors and their applications, 2007, Kyiv: Akademperiodyka, 284.
13. Malek J., Shanilova J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. № 60. P. 975-988.
14. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A. // Phys. Lett. A. 2007. № 370. P. 504-508.
15. Wagner T., Kasap S.O. // Philos. Mag. B. 1996. № 74. P. 667-680.
16. Gubanova A. et al. // Mold. J. Phys. Sci. 2009. № 8. P. 178-185.
17. Matyas M. // Czechoslov. J. Phys. 1991. № 41. P. 614-619.
18. Stronski A.V. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 286.

# SOME PROBLEMS OF MODELLING THE RADIATION STABILITY OF MAGNETIC SENSORS

Petro P. Trokhimchuck

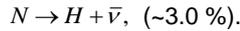
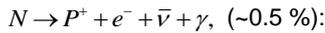
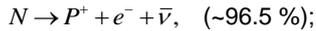
Lesya Ukrayinka East European National University,  
13 Voly ave., 43025 Lutsk, Ukraine; trope1650@gmail.com

Basic problems of modeling the radiation stability of magnetic sensors for nuclear reactors are discussed. Basic causes of decreasing the resource of work the magnetic sensors (creation radiation damages and nuclear implantation) are analyzed. Mechanisms and conditions of creation of various types of radiation damages are observed. Basic methods of modeling these processes are used for the indium antimonite and indium arsenide Hall sensors. Comparative analysis the estimated and experimental data are represented too.

## Introduction

Problem of increasing reliability of nuclear reactors is connected with problem of controlling its basic parameters [1 – 10]. One of the effective methods of this procedure is Hall magnetic sensors [1]. For example, lifetime of water-water reactors WWR-1000 is 30 years [11]. Controlling detectors of basic types of radiation must be have lifetime no less as lifetime of one charging of reactor. It is low limit of this lifetime. High limit is determined the lifetime of reactor. This lifetime is stipulated the mechanisms of scattering and absorption nuclear radiation (neutron) of InAs and InSb [11].

Basic reactions of neutron decays are next [3 –5]:



Therefore, we must discuss only first reaction. Electrons of this reaction have energy from 0 to 768 keV [3-5]. These electrons and fast neutrons are basic causes of creation radiation damages. For radiation transmutation of irradiated matter may be used only heat neutrons. It basic processes for radiation changes of InSb and InAs. Therefore, we must model the processes of creation radiation damages in irradiated matter. This problem may be resolved with help of particularly or full annealing of these defects.

The irradiation of our materials at temperature 100°C must be attended of process of thermal annealing the neutron-generated damages. In this case we must know activation energy of these damages. But it isn't full decision of this problem. Problem of annealing neutron-generated damages may be resolved with help CO<sub>2</sub>-laser irradiation. These procedure was used for the annealing the ion-implanted damages in Mg<sup>+</sup>/InSb and S<sup>+</sup>/InAs. Concentration damages were 10<sup>19</sup> – 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>. Irradiation may be pulse or stationary. Radiation damages are created metastable or unstable system. Therefore, matter must be irradiated in the regime of saturation of excitation. Main value has integral dose of irradiation. So for Mg<sup>+</sup>/InSb these value is 10 J/cm<sup>2</sup> and for S<sup>+</sup>/InAs – 12 J/cm<sup>2</sup>. For case of neutron irradiation defect accumulation is more slowly process as in the case of ion implantation and this defects are distributed in a volume of irradiated matter. Therefore, we can use two basic regimes of laser-induced restoration of irradiated structures: 1) dynamical – relative low-intensity CO<sub>2</sub>-laser irradiation of our sensors in their working regime; 2) periodical – for saturation of de-

fects we must use more intensity irradiation of sensors.

After positive resolution this problem we have two basic causes of decreasing of sensors lifetime: nuclear transmutations and blistering. Both these processes are connected with chemical changes of irradiated matter.

This method may be used for all semiconductor devices, which are used for control nuclear reactors.

## Basic results

Now we represented basic results of modeling the processes, which influence on the radiation stability InSb and InAs films. These films use as magnetic sensors for control of nuclear reactors. Parameters of irradiated materials are represented in Table 1 [11].

Table 1. Basic characteristics of irradiated semiconductors

	Sizes, w*d, μm	Electron concentration, cm <sup>-3</sup>	Impurity
InAs	200*200*, 15	1*10 <sup>18</sup>	Si
InAs	200*200*0.1	1*10 <sup>19</sup> , 3*10 <sup>18</sup>	Si
InAs	320*400*2.6	2,5*10 <sup>18</sup>	Sn
InSb	320*400*2	3*10 <sup>17</sup>	Sn
InSb	320*400*2.3	2,5*10 <sup>18</sup>	Sn

These sensors worked in thermal diapason (20 – 100)°C.

Neutron of irradiation was realized on pulse reactor IBR-2 [2]. Differential effectively of neutron fluxes (DENF) with energy more as 1 MeV may be approximated with help of next formula [2]

$$\Phi(E) = \left( C_1 e^{-0,693E} + C_2 \frac{e^{-\alpha E}}{E} \right) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MeV}^{-1}, \quad (1)$$

where  $\alpha \approx 1$  and values  $C_i$  are represented in Table 2 and it depend only from distance between sample and surface of reactor.

Table 2.

x, m	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
0.3	0.470	0.390
0.5	0.216	0.183
0.7	0.085	0.072

For resonance energies  $E < 0,1 \text{ MeV}$  DENF may be written as

$$\Phi(E) = C_x e^{-\beta E}, \quad (2)$$

where  $\beta_x = 0,88$ ,  $C_x \approx C_2$  [2].

For practical calculations of DENF for energy diapason from 0,5 eV to 14 MeV may be used formula (3)

$$\Phi(E) = \left( C_1 e^{-0,693E} + C_2 \frac{e^{-0,97E}}{E^{0,88}} \right) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MeV}^{-1}, \quad (3)$$

where coefficients  $C_i$  have values of Table 2 [2]. Dependence DENF from neutron energy is represented on Fig. 1 [2].

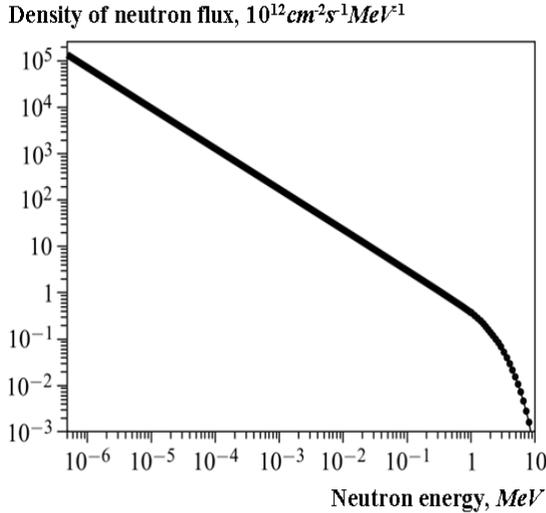


Fig. 1. DENF in channel № 3 for distance from moderating layer is 0.3 m

From physical point of view we must observed processes of nuclear transmutations of basic components of irradiated materials and processes of its blistering. The time of formation these processes must be more lifetime reactor.

The next stage of calculation is next. We must use the cross-section of proper neutron-induced processes and, after this, determine absorptive index with help of next formula [3-7, 9, 11, 12]:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n N_i \sigma_i, \quad (4)$$

where  $N_i$  – concentration of proper centers of neutron scattering,  $\sigma_i$  – cross-section of proper reactions of scattering,  $n$  – number of possible channels of scattering. Nature of scattering centers may be various. It may be centers of damage creations, centers of nuclear reaction and other, Formula (4) has integral nature. We must research the various possible channels of neutron scattering, which has general influence on radiation stability of our films.

Corresponding absorptive indexes for basic components of irradiated matter are represented in Table 3.

Next stage of our calculation is determination of numbers absorptive neutrons in irradiated semiconductor layers. We next realized this procedure in next way. Intensity of irradiated neutrons  $n_i$  may be determined with help next formula:

$$n_i = (DENF)_i E_i S s^{-1}, \quad (5)$$

where  $S$  – irradiated area of our semiconductor.

Table 3.

	In	As	Sb	Si	Sn	Ga
$\alpha_{max}, \text{ cm}^{-1}$	0.01	0.6	10	$10^{-7}-10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}-6 \cdot 10^{-6}$	0.5
$\alpha_{min}, \text{ cm}^{-1}$	0.07	0.05	0.06	$2 \cdot 10^{-8}-2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}-8 \cdot 10^{-8}$	0.05

Critical time  $\tau$  of resource of proper material may be determined with help of next formulas:

$$\Delta N_{imp} = n_i \tau \text{ or } \tau = \frac{\Delta N_{imp}}{n_i}. \quad (6)$$

We must estimate basic two processes, which are interesting with technological point of view.

Let first process is connected with increasing of concentration of doping impurity on one percent [11]. For InSb and InAs this impurity is stannum, which is received after neutron irradiation of indium. Therefore, we must observe the change of indium concentration. Quantity of absorbed neutron in InSb and InAs layers (for indium nucleus) may be determine with help formula [2]:

$$n_i = (DENF)_i E_i S e^{-\alpha_i x} s^{-1}, \quad (7)$$

where  $x$  – thickness of proper layer. For structures of Table 1 intensity of transformation neutrons is  $10^7 - 10^{10}$  n/s.  $\Delta N_{imp}$  is changed from  $3 \cdot 10^{15}$  to  $10^{17}$  electrons. We postulated linear dependence concentration of impurity and electrons. Coefficient of this bond let be one. For this case time of reliable work of our devices is changed from  $3 \cdot 10^5$  s to  $10^{10}$  s or from 0,01 to 31,8 years. But this estimation is very rough. We not include real time of irradiation. For pulse reactors this time may be increased in 10 – 100 times.

Second process is connected with radiative destructure of irradiative matter, including blistering [11]. This process is connected with process of hydrogenization of irradiated materials and creation hydrogen clusters, which are transformed to microvoids and blistering. We must estimate critical value of neutron flux, which is necessary for blistering.

For observation the radiation blistering we must have thick samples [11]. Blistering of layers InAs and InSb is impossible practically. In the case of neutron irradiation this phenomenon has bulk nature whereas for case of proton irradiation this process has surface nature. This difference is caused the electrical charge of protons. Therefore, neutrons, which aren't participants of nuclear reactions, absorb in the bulk of irradiated matter and transforms to protons. Blistering may be possible in the bottom layer of our heterostructure – GaAs.

Critical doses of proton-radiation-induced surface blistering (swelling) for various materials are various [11]. For aluminium it is  $5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, for vanadium it is from  $6.2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-2</sup> to  $3.8 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-2</sup>. This difference is caused various masses of aluminium and vanadium atoms.

In the case of helium irradiation the threshold of blistering is characterized the next condition: number of helium atoms must be 5 – 10 percents from atom of irradiated layer.

This condition may be used for our case and it simplifies and unifies method of calculation. Estima-

tion of threshold creation of blistering may be realized in a way, which is analogous to estimation of first process. But in this case we must estimate blistering in gallium arsenide.

Let thickness of GaAs films is 1 mm. Density of atoms  $N_{ka}$  may be determined with help next formula

$$N_{ka} = \frac{\rho N_A}{A}, \quad (8)$$

where  $N_A$  – Avogadro number,  $\rho$  – density of proper matter,  $A$  – weight of one mole.

For GaAs this value is  $2.21 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

For further estimations we can use formulas (6) and (7) too. For this case intensity of neutron flux is  $10^{10} - 10^{12} \text{ n/s}$ . But for blistering we must have  $10^{20} - 10^{21}$  protons. Therefore, time of creation threshold dose for bulk blistering is equaled  $10^8 - 10^{11} \text{ s}$  or 3.2 – 3200 years. It is large time and it show that these sensors may be used for the control of regimes of exploitation of nuclear reactors.

The lifetime of sensors may be increase for the increasing the work temperature and for additional infrared irradiation. These procedures may be used for the regimes of irradiation, which are on one – two order less as for blistering. It may be used for damage concentration  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Roughly speaking in this case we have clearing of irradiated matter in radiation sense. For more detail modeling we must have structures of defect levels. But for estimation of critical value of intensity of irradiation, which must be used for renewal of irradiated structure, we must have only concentration of radiation defects, absorptive index of laser radiation and can be made approximation that energy of damage activation must be less or equal of photon energy. These characteristics allow to estimate the critical value of intensity the laser irradiation. This method was used for the determination of the regimes of irradiation for laser annealing of ion-implanted layers of Mg<sup>+</sup>/InSb and S<sup>+</sup>/InAs.

These methods of estimation of basic two processes of radiation stability of magnetic sensors are very simple and rough. It isn't including the concrete mechanisms of neutron scattering and other channels of neutron scattering and neutron-induced nuclear reactions [13].

We weren't including neutron-proton processes and creation of microvoids and real time of radiation in pulse neutron reactor IBR-2. These estimations were received for the continuous regime of irradiation. For real processes roughly speaking we must include only working time of irradiation.

But in the first approximation this method may be used for previous estimation the requirements to

radiation stability of electronic and optoelectronic devices, including magnetic sensors for the case of nuclear transmutations of irradiated matter and blistering processes.

For more precision modeling we must include chain characters of nuclear transmutations of components of irradiated matter and defects evolution.

## Conclusion

Basic processes, which are influenced on lifetime InSb and InAs magnetic sensor are analyzed for neutron irradiation in reactor IBR-2. Processes of transmutation of basic elements of irradiated matter are modeled and estimated. Problems of radiation blistering are discussed.

Questions of creation radiation damages and its evolution, including annealing, are analyzed too.

## References

1. *Trokhimchuck P.P.* Radiation physics of status solid. – Lutsk: Vezha, 2007. 394 p. (In Ukrainian)
2. *Bolshakova I.A., Yerashok V.E., Makido O.Yu., Marusenkov A.V., Shurygin F.M.* High-energy neutrons and electrons irradiation effect on magnetic field film sensors // Visnyk of Lviv Polytechnic National University, Electronics. 2010. № 681. P. 167-172. (In Ukrainian)
3. *Bulavin M.V., Verhoglyadov A.E., Kulikov S.A., Kulagin E.N., Kuhtin V.V., Cheplakov A.P., Shabalin E.P.* Irradiated apparatus for research of radiation stability the matter on reactor IBR-2 // Letter to EPAN. 2015. V. 12. № 2. P. 517-523. (In Russian)
4. *Experimental Nuclear Physics. V. 2. Ed. E. Segre.* Moscow: IL, 1955. 494 p. (In Russian)
5. *Weinberg A.M., Wigner E.P.* The physical theory of neutron chain reactors. Moscow^ IL, 1961. 725 p. (In Russian)
6. *Beckurts K.Y., Wirtz K.* Neutron physics. Moscow: Atomizdat, 1968. 456 p. (In Russian)
7. *Atlas of neutron cross-sections. 2-nd ed.* Moscow: Atomizdat, 1959. 323 p.
8. *Zeldovich Ya.B.* Higher mathematics for beginners and its applications to physics. Moscow: Nauka, 1970. 560 p. (In Russian)
9. *Gilbert R.M., Sublet J.-C., Forrest R.A.* Handbook of activation, transmutation and radiation damage properties of the elements simulated using FISPACT-II & TENDL-2015; magnetic fusion plant. Abington: CCFE R(15)26. 2015. 696 p.
10. *Subatomic physics.* Ed. Ishkhanov B. S. – Moscow: Lomonosov University Press, 1994. 224 p.
11. *Bolshakova I.A., Kost' Ya., Shurygin F.M., Trokhimchuck P.P.* Problems of stability the neutron-irradiated indium arsenide and indium antimonide / Proc. 2-d Int. Workshop "Actual Problems of Fundamental Science", June 01 – 05 2017. Lutsk: Vezha-Print. 2017. P. 145-148.
12. *Trokhimchuck P.P.* Relaxed Optics: Realities and Perspectives. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 250 p.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИГЛОПРОБИВНОГО ПОЛОТНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ ЭКРАНОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Х.Д.А. Абдулхади, Х.А.Э. Айад, Т.А. Пулко, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,  
kafzi@bsuir.by, pulko@bsuir.by, aleksander.prudnik@bsuir.by, leonid@bsuir.by

Предложен способ модифицирования нетканого иглопробивного полотна углеродсодержащим покрытием для создания экранов электромагнитного излучения с повышенной стойкостью к направленному воздействию открытого пламени температурой до +1700°C. Углеродсодержащие покрытия толщиной 0,3 мм изготавливались из активированного угля, технического углерода и диоксида титана с использованием клея ПВА в качестве пластификатора, который добавлялся в огнезащитный состав «Агнитерм». Измерение экранирующих характеристик проводилось на автоматизированном измерителе модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01–18 в диапазоне частот 0,7–17,0 ГГц. Показано, что значения коэффициентов передачи в диапазоне частот составили от –0,1 до –7,0 дБ при коэффициенте отражения ЭМИ от –5,0 до –23,0 дБ.

### Введение

Для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств применяется экранирование. Принцип действия экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) основан на процессах рассеяния и переотражения энергии волн путем преобразования ее в тепловую энергию в материалах с резистивными, диэлектрическими или магнитными потерями. Использование композиционных радиопоглощающих материалов способствует расширению их рабочего диапазона частот. В качестве образующей матрицы могут использоваться пластичные полимерные связующие или нетканые волокнистые материалы [1].

### Основная часть

В качестве основы было использовано нетканое иглопробивное полотно, которое содержало 70% полиэфирных волокон (0,33 текс, 65 мм, извитое), 20% полипропиленовых волокон (0,33 текс, 60 мм, извитое) и 10% угольных волокон марки УГЦВ-1-Р (0,11 текс, 62 мм). Толщина полотна составляла 6 мм, поверхностная плотность — 250 г/м<sup>2</sup>. Воздействие открытого пламени приводит к необратимым трансформациям поверхности, химического состава и макроструктуры материала, а также изменениям экранирующих характеристик. Помимо стабильных экранирующих характеристик разрабатываемых экранов, одним из требований, предъявляемых к ним, является их пожаробезопасность, в частности, воспламеняемость и возгораемость.

Для обеспечения требований пожаробезопасности предлагается использование огнезащитного состава «АгниТерм М» с добавлением порошкообразных материалов, обладающих свойствами поглощения ЭМИ. В качестве порошкообразных наполнителей использовались технический углерод, активированный уголь и диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) [2].

Для решения поставленной задачи изготавливались образцы экранов площадью 0,6×0,6 м<sup>2</sup>. Были приготовлены сухие смеси в соотношении 1:1, в следующих комбинациях: активированный уголь–TiO<sub>2</sub> (образец № 1), технический углерод–TiO<sub>2</sub> (образец №2). В качестве пластификатора использовался клей ПВА, который добавлялся в

соотношении 1:2 в состав «Агнитерм М». После перемешивания связующего материала с сухими смесями композиционный материал наносился на поверхность иглопробивного полотна слоем с толщиной 0,3 мм. Измерение экранирующих характеристик проводилось на автоматизированном измерителе модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01–18 в диапазоне частот 0,7–17,0 ГГц.

Результаты исследования конструкций экранов ЭМИ на основе углеродсодержащих порошкообразных материалов показали, что образец экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси активированный уголь–TiO<sub>2</sub> позволяет получить значение коэффициента передачи в диапазоне частот 0,7–3,0 ГГц от –0,1 до –2,9 дБ при коэффициенте отражения ЭМИ от –5,0 до –23,0 дБ. С ростом частоты в диапазоне 2–17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи ЭМИ до –7,0 дБ. Для образца экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси технический углерод–TiO<sub>2</sub> характерен коэффициент передачи от –1,0 до –2,6 дБ при коэффициенте отражения от –5,0 до –10,0 дБ. В диапазоне частот 2–17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи до –6,0 дБ при коэффициенте отражения от –2,0 до –10,0 дБ (от –4,0 до –12,0 дБ в режиме короткого замыкания).

В ходе исследования воздействия открытого пламени на образцы определялось время сквозного прогорания. Испытания проводились в соответствии с [3, 4]. Высота пламени (+1700°C) в вертикальном положении горелки составляла (40±2) мм. На рисунке приведен внешний вид поверхности образцов в результате эксперимента.

Как показали результаты исследований, время сквозного прогорания образца экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси технический углерод–TiO<sub>2</sub> составило 35 с, а для образца экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси активированный уголь–TiO<sub>2</sub> наблюдалось образование кокса в течении 60 с без прогорания нетканого иглопробивного полотна основы.

Получены экранирующие характеристики (коэффициент передачи, коэффициент отражения

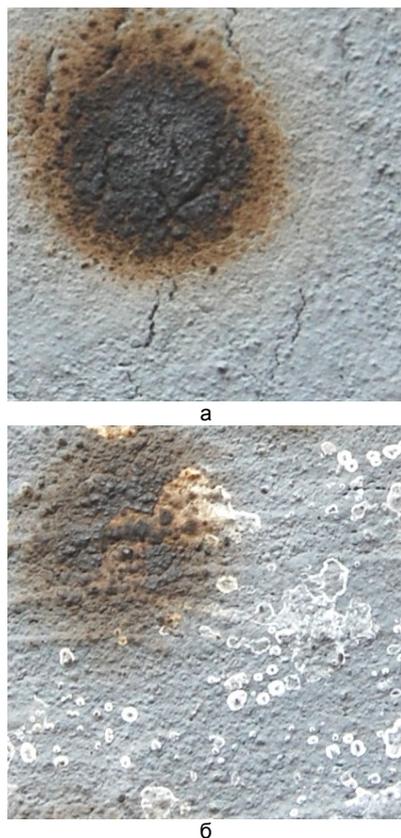


Рис. 1. Фрагменты образцов углеродсодержащих экранов ЭМИ после воздействия открытого пламени: а - лицевая сторона экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси активированный уголь-TiO<sub>2</sub>; б - лицевая сторона экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси технический углерод-TiO<sub>2</sub>

ЭМИ) образцов после воздействия высокотемпературного пламени.

Как показал рентгеноструктурный анализ, при воздействии высокотемпературного пламени на поверхность разработанных образцов экранов ЭМИ входящий в состав каждого образца углеродсодержащий порошкообразный компонент (активированный уголь, технический углерод) переходит в аморфную фазу. В результате чего на поверхности образцов в составе покрытия образуется дополнительное количество рутила (TiO<sub>2</sub>), который образует кокс, предотвращая прогорание нетканого полотна.

### Заключение

В результате проведенных исследований получены частотные зависимости экранирующих характеристик модифицированных углеродсодержащим покрытием иглопробивных полотен с пожаробезопасными свойствами.

### Список литературы

1. *Ruddick W.* Tech Service: Carbon black dispersion measurement // *Rubber World*. 2006. V. 233. № 4. P. 15.
2. *Молодечкин М.О., Богуш В.А.* Методика формирования и характеристики композиционного поглотителя электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе диоксида титана // Доклады БГУИР. 2015. № 4 (90). С. 109–115.
3. Правила пожарной безопасности Республики Беларусь 01-2014.
4. ГОСТ 30402–96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. Москва: Изд. Минстрой России, 1996. 33 с.

## MODIFICATION OF THE NEEDLE-PUNCHED FABRICS FOR THE PRODUCTION OF FIRE-FIGHTING SHIELDS OF ELECTROMAGNETIC RADIATION

H.D.A. Abdulhadi<sup>1)</sup>, H.A.E. Ayad<sup>1)</sup>, T.A. Pulko<sup>2)</sup>, A.M. Prudnik<sup>3)</sup>, L.M. Lynkou<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brouki str., 220013 Minsk, Belarus, kafzi@bsuir.by,  
pulko@bsuir.by, aleksander.prudnik@bsuir.by, leonid@bsuir.by*

The method for modification of the non-woven needle-punched fabric with a carbon-containing coating for creating electromagnetic radiation shields with increased resistance to directional action of the open flame up to +1700°C is proposed. Carbon-containing coatings of 0.3 mm thick were made of activated carbon, technical carbon and titanium dioxide with the use of PVA glue as a plasticizer, which was added to the flame retardant AgniTerm M. The measurement of the shielding characteristics was carried out on the automated meter of the transmission and reflection coefficient SNA 0.01–18 in the frequency range 0.7–17.0 GHz. It is shown that the values of the transmission coefficients in the frequency range were (–0.1)–(–7.0) dB at the reflection coefficient of electromagnetic radiation –5.0...–23.0 dB.

## МОДИФИКАЦИЯ ХЛОПКОПОЛИЭФИРНОЙ ТКАНИ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ФЕРРОМАГНИТНЫМ МИКРОПРОВОДОМ

А.А.А. Ахмед<sup>1)</sup>, Я.Т.А. Аль-Адеми<sup>2)</sup>, О.В. Бойправ<sup>3)</sup>, Л.М. Лыньков<sup>4)</sup>, Е.А.А. Аль-Машатт<sup>5)</sup>

<sup>1-5)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

<sup>1, 2, 5)</sup>kafzi@bsuir.by, <sup>3)</sup>bojprav@bsuir.by, <sup>4)</sup>leonid@bsuir.by

В целях модификации хлопкополиэфирной ткани с наноструктурированным ферромагнитным микропроводом (НФМП) предложено выполнять химическое осаждение на ее поверхность никель- и медьсодержащих кластеров. Выбор никеля обусловлен его коррозионной устойчивостью к различным средам. Кроме того, он характеризуется ферромагнитными свойствами, что придает дополнительный интерес к практическому использованию таких модифицированных полотен в целях электромагнитного экранирования. Выбор меди в качестве материала, осаждаемого на поверхность ткани с НФМ, обусловлен тем, что при такой обработке возможен синтез дополнительных проводящих наночастиц в составе такой ткани и, следовательно, возможно изменение ее характеристик отражения и передачи ЭМИ. При этом процесс осаждения несущественно зависит от условий окружающей среды и проводится при комнатной температуре. Установлено, что в результате формирования на поверхности ткани с НФМП никельсодержащих кластеров значение ее коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне частот 8-12 ГГц (при использовании металлической подложки) снижается с -1 до -3.5 дБ, а при формировании медьсодержащих кластеров – с -1 до -7 дБ. Значения коэффициента передачи ЭМИ в указанном диапазоне частот при этом изменяются на 10-15 %. Предложено применять полотна модифицированной ткани с НФМП для изготовления изделий, предназначенных для электромагнитного экранирования оконных проемов помещений. Такие изделия должны представлять собой двухслойные конструкции электромагнитных экранов, первый слой которых сформирован на основе ткани с НФМП, содержащей кластеры никеля или меди, а второй – на основе гибкого фольгированного материала.

### Введение

Использование трикотажных материалов для создания электромагнитных экранов представляет большой практический интерес ввиду того, что такие изделия характеризуются гибкостью, малыми толщиной и массой, что обуславливает их улучшенные эксплуатационные свойства по сравнению с экранами на основе композитов. Для регулирования свойств (состава, характеристик отражения и передачи ЭМИ) экранирующих трикотажных материалов рациональным представляется использование метода химического осаждения металлов на их поверхность. Цель настоящей работы – исследование влияния никелирования и меднения хлопкополиэфирной ткани с НФМП на ее состав и характеристики отражения и передачи ЭМИ.

### Основная часть

Химическое осаждение никеля на поверхность волокон ткани проводилось из растворов двух типов. Раствор первого типа включал в себя гипофосфит натрия и хлористый аммоний (восстановитель – сульфат никеля (кристаллогидрат)), раствор второго типа – гипофосфит натрия и лимонно-кислый натрий (восстановитель – хлорид никеля (кристаллогидрат)). Образцы ткани помещались в указанные растворы, выдерживались в них, после чего выполнялись ее промывка, сушка и стабилизация кластеров осажденного никеля на ее поверхности [1]. В результате такой химической обработки образовалось соединение  $Mg_2Ni$ , которое характеризуется ферромагнитными свойствами [2]. На основе результатов рентгеноспектрального анализа модифицированной ткани с НФМП определено, что указанное соединение расположено не на поверхности ее волокон.

Измерения значений коэффициентов отражения и передачи ЭМИ ткани проводились в диапазоне частот 8-12 ГГц с использованием панорам-

ного измерителя КСВН и отражения Я2Р-67. Установлено, что значения коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне частот 8-12 ГГц полиэфирной ткани с НФМП составляют (-5)-(-6) дБ ((-0.6)-(-1.2) дБ, если такая ткань закреплена на металлической подложке) при значениях коэффициента передачи ЭМИ 7.2-10 дБ.

Химическое осаждение никеля из раствора на основе сульфата никеля на поверхность волокон такой ткани привело к увеличению значений ее коэффициента отражения ЭМИ на 1.2-3 дБ, а осаждение из раствора на основе хлорида никеля – к увеличению значений указанного параметра на 1.2-3.5 дБ. Величины коэффициента передачи ЭМИ ткани при этом увеличились на 4 дБ (при использовании для химического осаждения никеля водного раствора на основе сульфата никеля) и уменьшились на 3 дБ (при использовании для химического осаждения никеля водного раствора на основе хлорида никеля).

Значения коэффициентов отражения ЭМИ закрепленных на металлической подложке образцов ткани после химического осаждения никеля из водных растворов на поверхность волокон последней уменьшились на 1-2 дБ (при использовании для химического осаждения никеля водного раствора на основе сульфата никеля) и на 1.5-3 дБ (при использовании для химического осаждения никеля водного раствора на основе хлорида никеля). Уменьшение значений указанного параметра может быть обусловлено эффектом интерференционного гашения находящихся в противофазе электромагнитных волн, отраженных от поверхностей ткани и металлической подложки.

Химическое осаждение меди на поверхность волокон ткани проводилось из водного раствора, который содержал калия натрия тартрат, сульфат меди (кристаллогидрат), едкий натр. В качестве восстановителя применялся формалин, концентрация которого составляла 40 %.

На рисунках 1 и 2 представлены изображения внешнего вида поверхности ткани.

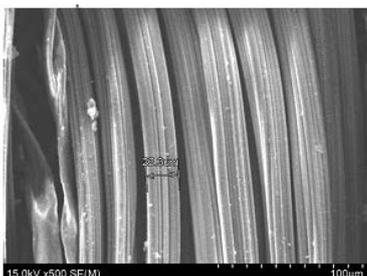


Рис. 1. Внешний вид хлопкополиэфирной ткани с НФМП

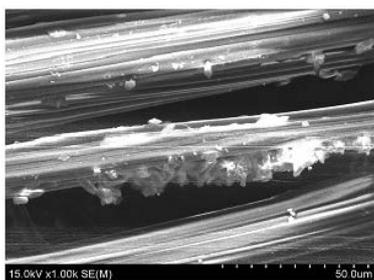


Рис. 2. Внешний вид хлопкополиэфирной ткани с НФМП после проведения химического осаждения на ее поверхность меди

Для определения внешнего вида поверхности ткани был использован растровый электронный микроскоп Hitachi S4800. Исходя из сравнительного анализа изображений, представленных на рисунках 1 и 2, можно сделать вывод о том, что после процесса осаждения меди на поверхности от-

дельных волокон ткани с НФМП появляются осадки меди толщиной 5-10 мкм и длиной до 50 мкм. Такие результаты могут быть объяснены тем, что при реализации выбранного метода осаждения происходит неравномерная по площади активация поверхности ткани.

Химическое осаждение меди из водного раствора на поверхность волокон исследованной ткани привело к уменьшению на 0.1-1.1 дБ значений ее коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне 8-12 ГГц и уменьшению на 0.2-1.6 дБ значений ее коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне 8-10 ГГц и увеличению на 0.1-0.8 дБ указанного параметра в диапазоне 10-12 ГГц. Значения коэффициента отражения ЭМИ закрепленной на металлической подложке ткани после химического осаждения меди из водных растворов на поверхность ее волокон уменьшились на 4-6 дБ.

### Заключение

Модифицированную хлопкополиэфирную ткань с НФМП наиболее рационально применять для создания изделий типа «штора», предназначенных для электромагнитного экранирования оконных проемов помещений. Такие изделия должны представлять собой совокупность исследованной ткани и гибкого фольгированного материала.

### Список литературы

1. Криштолова Е.А. Углеродсодержащие порошкообразные материалы на основе шунгита и таурита для экранов электромагнитного излучения: автореф. ... дис. канд. техн. наук.
2. Buschow K.H.J. // Solid State Communications. 1975. V. 17. Iss. 1. P. 891–893.

## MODIFICATION OF THE COTTON-POLYESTER FABRIC WITH NANOSTRUCTURED FERROMAGNETIC MICROWAVE

A.A.A. Ahmed<sup>1</sup>, Y.T.A. Al-Ademi<sup>2</sup>, O.V. Boiprav<sup>3</sup>, L.M. Lynkou<sup>4</sup>, E.A.A. Al-Mashatt<sup>5</sup>

<sup>1-5</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

6 P. Brouki str., 220013 Minsk, Belarus, <sup>1, 2, 5</sup>kafzi@bsuir.by, <sup>3</sup>boiprav@bsuir.by, <sup>4</sup>leonid@bsuir.by

In order to modify of the cotton-polyester fabric with a nanostructured ferromagnetic microwire (NFMW), it is proposed to perform chemical deposition of nickel and copper-containing clusters onto its surface. The choice of nickel is due to its corrosion resistance to various media. In addition, it is characterized by ferromagnetic properties, which gives additional interest to the practical use of such modified fabrics for the purpose of electromagnetic shielding. The choice of copper as a material deposited on the surface of a fabric with an NFMW is due to the fact that it is possible to synthesize additional conducting nanoparticles in the composition of such a fabric and, therefore, it is possible to change its reflection and transmission characteristics. In this case, the deposition process does not depend significantly on the environmental conditions and is carried out at room temperature. It is established that as a result of formation of nickel-containing clusters on the surface of a fabric with NFMW, the value of its EMR reflection coefficient in the frequency range 8-12 GHz (with the use of a metal substrate) decreases from -1 to -3.5 dB, and in the formation of copper – from -1 to -7 dB. The values of the transmission coefficient in this frequency range vary by 10-15 %. It is suggested to use modified fabrics with NFMW for manufacturing products intended for electromagnetic shielding of windows. Such products should be two-layered electromagnetic shields, the first layer of which is formed on the basis of a fabric with NFMW containing clusters of nickel or copper, and the second layer is based on a flexible foil material.

# МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК Ti-C<sub>60</sub>-Ti, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brlv@mail.ru

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и наноиндентирования изучались изменения структуры, фазового состава и механических свойств имплантированных ионами В<sup>+</sup> (E = 80 кэВ, Ф = 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>) пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti после отжига в вакууме при T = 570 К (t = 3 ч). Установлено, что термический отжиг приводит к рекристаллизации фуллеритовой фазы, росту новой фазы Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub> с улучшенными механическими свойствами.

## Введение

Исследование металл-фуллеритовых пленок вызывает большой научный и практический интерес. Фуллерит C<sub>60</sub> является молекулярным кристаллом (пр.гр. Fm3m) с параметром решетки a=1.4315 нм, поэтому октаэдрические и тетраэдрические поры имеют достаточно большой размер [1]. При определенных условиях в эти поры можно интеркалировать многие атомы металлов и получить новые соединения - фуллериды, обладающие уникальными свойствами: высокотемпературной сверхпроводимостью, нелинейными оптическими свойствами, повышенной твердостью [2]. Ранее было установлено [3], что при имплантации титан – фуллеритовых пленок образуются новые соединения с улучшенными механическими свойствами.

Целью настоящей работы является исследование изменений структуры, фазового состава и механических свойств имплантированных бором пленок титан – фуллерит, подвергнутых термическому отжигу в вакууме.

## Методика эксперимента

Пленки получены методом резистивного испарения в вакууме на установке ВУП–5М. На неподогреваемую подложку из окисленного монокристаллического кремния последовательно осаждались слои металла и фуллеренов. Для напыления использовались титан марки BT1-0 и порошок C<sub>60</sub> чистоты 99.9%. Трехслойные пленки Ti-C<sub>60</sub>-Ti с толщиной слоев 150, 250 и 120 нм соответственно имплантировались ионами бора (E = 80 кэВ). Доза имплантации составила 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> при плотности ионного тока 3.5 мкА/см<sup>2</sup>. Толщина слоев выбиралась таким образом, чтобы максимум дефектов, создаваемых имплантацией, приходился на границу раздела слоев титана и фуллерита со стороны имплантации, а дальняя граница раздела C<sub>60</sub> – Ti ионами не достигалась. Пленки отжигались в малоинерционной вакуумной печи при температуре 570 К в течение 3 ч.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro в полуконтактном режиме. Использовались суперострые кремниевые зонды с радиусом кривизны острия менее 3 нм. Распределение локальной жесткости изучалось методом модуляции сил, подробная методика описана в ра-

боте [3]. Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН – 3.0 в медном K<sub>α</sub> – излучении, измерения динамической твердости — на ультрамикротвердомере «SHIMADZU DUH-202» с использованием трехгранного индентора Берковича.

## Результаты эксперимента

В работе [3] методом атомно-силовой микроскопии установлено, что ионная имплантация пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti приводит к увеличению размера структурных элементов от 40 до 80 нм (рис. 1).

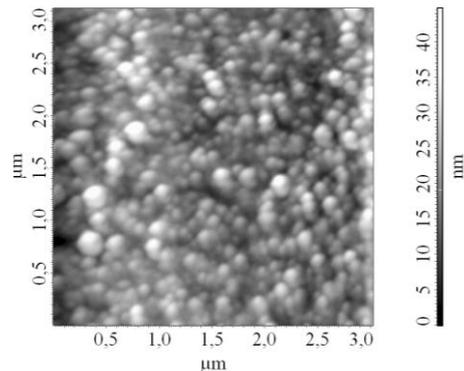


Рис. 1. АСМ-изображение пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti после имплантации ионов В<sup>+</sup> (E = 80 кэВ, Ф = 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>)

Термический отжиг в вакууме сохраняет глобулярную структуру имплантированных пленок титан-фуллерит-титан, а размер структурных элементов незначительно увеличивается до 90 нм (рис. 2), что обусловлено протеканием рекристаллизационных процессов.

После отжига существенно изменяется фазовый состав образцов. Так, на дифрактограмме отожженных образцов наблюдается интенсивное гало в области малых углов (рис. 3б), а линии титана (100) и (101) и гало в области углов 2θ = 85-99 град, которые присутствовали в спектре имплантированных образцов до отжига (рис. 3а), исчезают.

Резкое увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов и исчезновение гало свидетельствуют о протекании рекристаллизационных процессов в фуллеритовой фазе. Отсутствие рентгеновских рефлексов от кристаллической решетки титана обусловлено диффузией атомов металла в матрицу фуллерита и образованием новой фазы Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub>.

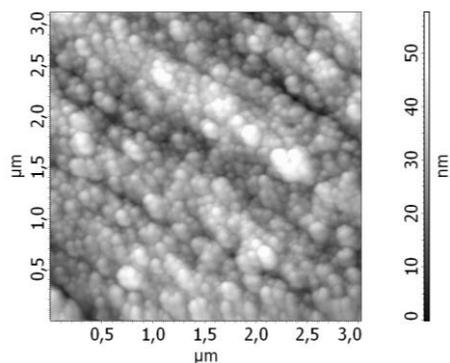


Рис. 2. АСМ-изображение имплантированных пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti после отжига при T = 570 K, t = 3 ч

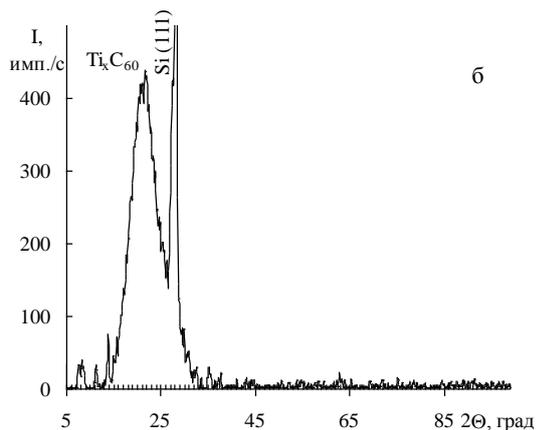
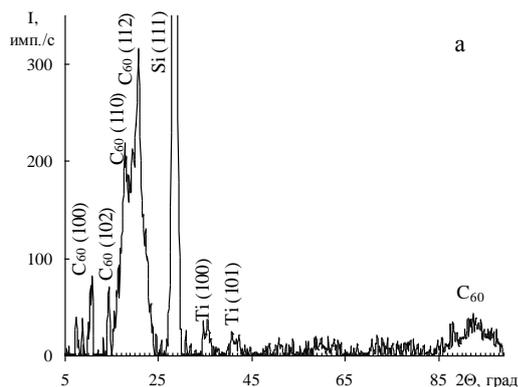


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti: а – после имплантации ионов В<sup>+</sup>; б – после отжига имплантированных пленок при T=570 K, t = 3 ч

На рис. 4 представлены АСМ-изображения сигнала, пропорционального локальной жесткости приповерхностной области пленок. Отсутствие контраста на АСМ-изображении отожженных пленок свидетельствует о формировании

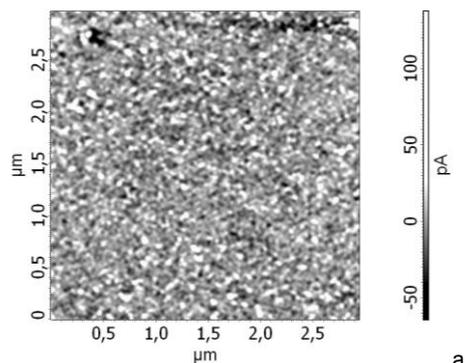


Рис. 4. АСМ-изображения сигнала, пропорционального жесткости имплантированных пленок Ti-C<sub>60</sub>-Ti: а – до отжига; б – после отжига при T=570 K, t=3 ч.

однофазной структуры с однородными механическими свойствами. Нанотвердость отожженных пленок увеличивается по сравнению с неотожженными пленками за счет отжига дефектов и образования новой фазы Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub>.

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что термический отжиг при T = 570 K (t = 3 ч) имплантированных ионами бора (E = 80 кэВ, Φ = 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>) пленок титан – фуллерит – титан приводит к образованию новой нанокристаллической фазы Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub> с улучшенными механическими свойствами.

### Список литературы

1. Местечкин М.М., Вайман Г.Е. // Журнал структ. химии. 1997. Т. 38. № 6. С. 1122-1129.
2. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
3. Баран Л.В. // Материалы VIII Международной конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 23-25 сентября 2009. Минск: Изд. центр БГУ, 2009. С. 142-144.

## STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES MODIFICATION OF Ti-C<sub>60</sub>-Ti FILMS IMPLANTED BY BORON IONS

L.V. Baran

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, brlv@mail.ru

Methods of atomic force microscopy, X-ray diffraction, and nanoindentation were studied changes of structure, phase condition and mechanical properties of implanted with boron ions (E= 80 keV, D= 1·10<sup>16</sup> ions/sm<sup>2</sup>) titanium-fullerite-titanium films after post-implantation annealing at T = 570 K (t = 3 h). Thermal annealing of three-layered Ti-C<sub>60</sub>-Ti films results the recrystallization of the fullerite phase and formation of new Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub> phase with the improved mechanical properties.

# СТРУКТУРА И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ Ge:Sb, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si И Ge ИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ И ИМПУЛЬСНЫМИ ОБРАБОТКАМИ

Р.И. Баталов<sup>1</sup>), Р.М. Баязитов<sup>1</sup>), Г.А. Новиков<sup>1</sup>), И.А. Файзрахманов<sup>1</sup>), В.А. Шустов<sup>1</sup>), Г.Д. Ивлев<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [batalov@kfti.knc.ru](mailto:batalov@kfti.knc.ru)

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

В данной работе проведено формирование растянуто-напряженных (~ 0.2%) и сильно легированных (до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) донорной примесью (сурьма) слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb на подложках p-Ge и p-Si с использованием импульсных воздействий мощными ионными или лазерными пучками. Определена зависимость времени существования расплава от режимов импульсных воздействий. Показано, что импульсная ионная обработка, в отличие от лазерной, приводит к созданию эпитаксиальных слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb/p-Ge. Изучены электрические свойства сформированных слоев. Получены спектральные зависимости фототока, обладающие максимумом фоточувствительности при 980 и 1500 нм.

## Введение

В настоящее время в микроэлектронике наблюдается тенденция постепенной замены традиционного материала - кремния (Si) на его сплав с германием (SiGe) или на Ge вследствие более высокой (до 2-3 раз) подвижности носителей в них, что позволяет достичь более высокого быстродействия приборов [1]. Сплавы SiGe и Ge интересны также и для оптоэлектроники при изготовлении фотоприемников, солнечных элементов и излучателей света ближнего ИК-диапазона. При этом необходимо создание напряженных ( $\epsilon > 0.1$  %) и сильно легированных ( $N > 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) слоев Ge, в которых меняется зонная структура материала [2], что способствует усилению люминесценции и появлению лазерной генерации [3, 4] или сдвигу края фоточувствительности Ge в длинноволновую область (до 1.85 мкм) [5].

Ранее нами была разработана методика получения напряженных (до 1%) нелегированных слоев Ge [6] и сильно легированных (до  $5.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) пленок n<sup>+</sup>-Ge:Sb с поликристаллической структурой на различных подложках (Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7]. Методика включает распыление мишени Ge (или Sb/Ge) и лазерную обработку осажденных аморфных пленок. В настоящей работе проводились эксперименты по осаждению пленок n<sup>+</sup>-Ge:Sb с пониженной концентрацией Sb ( $N \leq 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) на монокристаллические подложки p-Ge и p-Si с целью получения более качественных (эпитаксиальных) пленок под действием импульсных обработок.

## Эксперимент

Осаждение сильно легированных пленок n<sup>+</sup>-Ge:Sb проводилось при вакууме  $p = 2 \cdot 10^{-4}$  Торр на монокристаллы p-Si(111) и p-Ge(111) с  $\rho = 20-30$  Ом·см. Распыляемая мишень Sb/Ge облучалась пучком ионов Xe<sup>+</sup> с энергией  $E = 1.3$  кэВ при плотности тока  $j = 150$  мкА/см<sup>2</sup>. Перед началом осаждения проводилась ионная чистка мишени и подложки. Толщина пленок Ge:Sb составляла ~250 нм. Осаждение проводилось без подогрева подложек, поэтому структура пленок была аморфной. Для кристаллизации пленок Ge:Sb применялся либо импульсный лазерный отжиг

(ИЛО) излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0.694$  мкм,  $\tau = 80$  нс,  $W = 0.6-1.2$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\varnothing 4$ мм) на воздухе либо импульсная ионная обработка (ИИО) мощными ионными пучками (C<sup>+</sup>-80%, H<sup>+</sup>-20%,  $E = 300$  кэВ,  $\tau = 100$  нс,  $W = 0.5-0.8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\varnothing 2$ см) в вакуумной камере сильноточного ионного ускорителя ТЕМП. При этом доза вводимых ионов за импульс не превышает  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>, а сама обработка характеризуется интенсивным нагревом вещества на глубину пробега ионов ( $d \sim 0.5$  мкм).

В процессе ИЛО проводилась регистрация отражения пленки  $R(t)$  на длинах волн 1.06 и 0.53 мкм с целью изучения протекающих фазовых переходов. Исследования морфологии поверхности пленок, их элементного и фазового состава проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss EVO50, а также методом рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ) на дифрактометре ДРОН-7. Электрофизические свойства пленок Ge:Sb исследовались путем измерения слоевого сопротивления ( $\rho_s$ ) и слоевой концентрации носителей ( $N_s$ ) методом Ван-дер-Пау при 300 К. Из этих данных проводился расчет объемной концентрации носителей ( $N_e$ ) и их подвижности ( $\mu_e$ ).

Оптические свойства пленок изучались путем измерения фотolumинесценции (ФЛ) в ближней ИК-области ( $\lambda = 1-2$  мкм) при 300 К. Измерения фотопроектируемости (ФП) проводились в области длин волн  $\lambda = 0.4-2$  мкм при 300 К с подачей на p-n переход, образованный пленкой и подложкой, обратного смещения  $U = -10$  В. Исследуемый образец освещался через монохроматор светом лампы накаливания (150 Вт), которой прерывался модулятором с частотой 500 Гц, а фототок регистрировался в режиме синхронного детектирования.

## Результаты и их обсуждение

В процессе ИЛО проводилась регистрация отражения пленок Ge:Sb на подложках Si и Ge и ее результаты приведены на рис. 1. Видно, что с началом действия лазерного импульса длительностью  $\tau_p = 80$  нс резко возрастает отражение пленки от первоначального уровня, соответствующего аморфному состоянию ( $R \sim 40\%$  на  $\lambda =$

1.06 мкм), до повышенных значений ( $R \sim 70-75\%$ ), соответствующих расплавленному Ge. Длительность фазы расплава ( $\tau_m$ ), определяемая на полувысоте каждой кривой, составила 156 нс для подложки Si и 235 нс для подложки Ge. Спад отражения до первоначальных значений обусловлен кристаллизацией пленки. Различие в указанных значениях  $\tau_m$  обусловлено повышенной теплопроводностью подложки Si ( $k=1.5$  Вт/см К для  $T=20^\circ\text{C}$ ) в сравнении с теплопроводностью подложки Ge ( $k=0.8$  Вт/см К), что ускоряет отток тепла из слоя в объем материала.

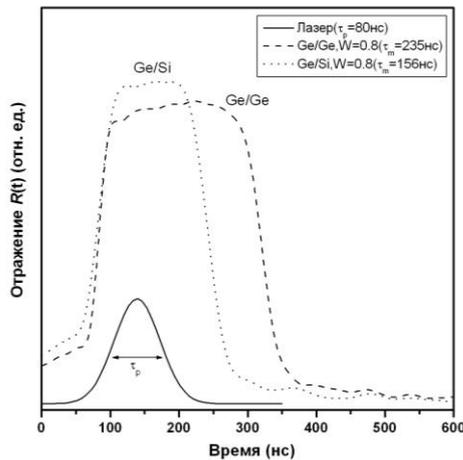


Рис. 1. Осциллограммы отражения  $R(t)$  на  $\lambda = 1.06$  мкм образцов  $n^+-\text{Ge:Sb/p-Ge}$  и  $n^+-\text{Ge:Sb/p-Si}$  в процессе ИЛО с  $W = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>. Приведены значения длительности лазерного импульса ( $\tau_p$ ) и расплава ( $\tau_m$ )

После проведенной ИЛО с помощью СЭМ были изучены элементный состав и морфология поверхности пленки. Анализ состава исходной пленки показал наличие Sb на уровне 0.2 ат.%. Морфология пленки после осаждения была гладкой и однородной, без каких-либо структурных особенностей. После ИЛО с  $W = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> морфология пленки Ge:Sb приобретает мелкозернистую структуру (размеры зерен 0.15-0.3 мкм), с отдельными местами испарения пленки до подложки. В то же время ИИО сопровождается образованием более крупных зерен (0.5-1.5 мкм).

С помощью метода РДСЛ была изучена кристалличность пленок Ge:Sb после импульсных воздействий. На рис. 2 приведены спектры РДСЛ, снятые при угле падения  $\phi = 1^\circ$  образца  $n\text{-Ge:Sb/p-Ge}$  после ИЛО и ИИО. Спектр образца после ИЛО характеризуется серией интенсивных дифракционных пиков, соотношение интенсивностей которых совпадает с порошковыми образцами. На их фоне виден слабый вклад от Ge-подложки при  $2\theta \sim 61^\circ$ . Оценка деформации растяжения в пленке по пикам Ge(331) и Ge(422) дает величину  $\varepsilon = 0.17\%$ . Вероятной причиной образования поликристаллической пленки при ИЛО (для толщины  $d \sim 250$  нм) является неполное плавление пленки и отсутствие плавления ниже лежащей Ge-подложки, которое могло бы стать затравкой для эпитаксиального роста пленки. Расчет глубины расплава при данной энергии

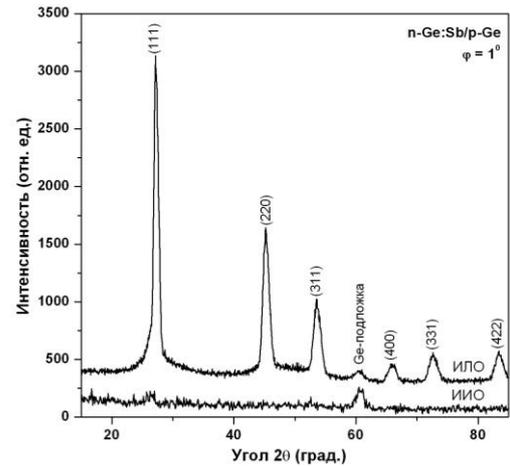


Рис. 2. Спектры РДСЛ образца  $n\text{-Ge:Sb/p-Ge}$  после ИЛО ( $W = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>) или ИИО ( $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>), снятый при угле падения пучка  $\phi = 1^\circ$

импульса дает  $h \sim 240$  нм, а максимальная температура на поверхности составляет  $750^\circ\text{C}$ . Дальнейший рост энергии импульса до 1 Дж/см<sup>2</sup> приводит к плавлению всей толщины аморфной пленки, однако ее температура не превышает точку плавления кристалла Ge ( $940^\circ\text{C}$ ).

Наряду с ИЛО изучалась кристаллизация пленки Ge:Sb при ИИО (рис. 2, нижняя кривая). В спектре отсутствуют дифракционные пики от пленки Ge:Sb, виден лишь слабый пик от Ge-подложки. При этом пленка не испарилась, поскольку электрические измерения фиксируют наличие n-типа проводимости на подложке р-типа. Отсутствие пиков от пленки свидетельствует о ее монокристаллической (эпитаксиальной) структуре, которая не фиксируется в режиме скользящего падения пучка при углах  $\phi=1-3^\circ$ , оптимального для порошковых (поликристаллических) образцов. При регистрации спектров в режиме Брэгга-Брентано наблюдались пики Ge семейства {111}. По-видимому, более глубокое плавление образца при ИИО ( $h \sim 0.5$  мкм по расчетам), с проникновением расплава вглубь Ge-подложки способствует эпитаксии. В то же время РДСЛ-измерения пленок Ge:Sb на подложке Si после ИЛО и ИИО показали поликристаллическую природу пленок, что вероятно связано с 4% различием в параметрах решеток материалов, затрудняющим эпитаксию.

Исследования фотолюминесценции сформированных монокристаллических слоев Ge:Sb/Ge при 300 K не показали ощутимого сигнала в области 1.5-1.8 мкм. Отсутствие сигнала может быть связано с повышенной концентрацией примеси Sb ( $N \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) и остаточной дефектностью пленок, приводящих к усиленной безызлучательной рекомбинации носителей. Требуется дальнейшая работа по оптимизации уровня легирования пленок и уменьшения в них точечных дефектов, например, с помощью дополнительного термического отжига.

В таблице 1 приведены результаты электрических измерений ( $\rho_s$ ,  $N_s$  и  $\mu_e$ ) для образца  $n^+-\text{Ge:Sb/p-Ge}$  после ИИО и ИЛО.

Таблица 1. Электрические параметры слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb на подложке p-Ge после импульсных обработок

Параметр	ИИО	ИЛО
Слоевое сопротивление, $\rho_s$ (Ом/кв.)	9.2	242
Слоевая концентрация электронов, $N_s$ (см <sup>-2</sup> )	$2.4 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{15}$
Объемная концентрация электронов, $N_e$ (см <sup>-3</sup> ) для толщины слоя $d = 250$ нм	$9.6 \cdot 10^{19}$	$7.8 \cdot 10^{19}$
Подвижность электронов, $\mu_e$ (см <sup>2</sup> /В·с)	283	13

Наименьшие значения сопротивления и наибольшие значения концентрации и подвижности носителей (для одинаковой введенной концентрации донорной примеси  $N_{Sb} \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и толщины пленки  $d = 250$  нм) получены для монокристаллических слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb после ИИО. Это связано с высокой концентрацией примесных атомов Sb в положении замещения (до 100%) и низким рассеянием носителей на границах зерен. ИЛО приводит к худшим электрическим параметрам слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb, что связано с их поликристаллической структурой, где высоко рассеяние носителей на многочисленных границах зерен.

На рис. 3 показаны спектры фототока пленок Ge:Sb на подложках Si и Ge при подаче на них обратного смещения  $U = -10$  В («+» подавался на пленку n-Ge:Sb, «-» на подложку p-Ge). Для образца Ge/Si виден интенсивный сигнал фототока в области 600-1200 нм с максимумом при 980 нм, а для образца Ge/Ge - в области 600-2000 нм с максимумом при 1500 нм. Стоит отметить более узкий диапазон чувствительности образца Ge/Si в сравнении с типовыми Si-фотодиодами (400-1100 нм), а также расширенный диапазон чувствительности образца Ge/Ge в сравнении с типовыми Ge-фотодиодами (600-1800 нм). Первая особенность, по-видимому, связана с сильным поглощением коротко-волнового света ( $\lambda < 600$  нм) пленкой Ge:Sb, а вторая – сужением запрещенной зоны Ge вследствие деформации растяжения и сильного легирования пленки, по аналогии с работой [5].

### Заключение

Изучено воздействие мощными лазерными и ионными пучками на сильно легированные слои

## THE STRUCTURE AND PHOTOCONDUCTIVITY OF HIGHLY DOPED Ge:Sb FILMS CREATED AT Si AND Ge SUBSTRATES BY ION SPUTTERING AND PULSED TREATMENTS

R.I. Batalov<sup>1</sup>, R.M. Bayazitov<sup>1</sup>, H.A. Novikov<sup>1</sup>, I.A. Faizrakhmanov<sup>1</sup>, V.A. Shustov<sup>1</sup>, G.D. Ivlev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 10/7 Sibirsky trakt, 420029 Kazan, Russia, batalov@kfti.knc.ru

<sup>2</sup>Belarussian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, ivlev-1947@mail.ru

In this work the formation of tensile-strained (~ 0.2%) and highly doped (up to  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) by donor dopant Ge:Sb layers at p-Ge and p-Si substrates by means of pulsed treatments with powerful ion and laser beams is carried out. The dependence of melt duration on the regimes of pulsed treatments is determined. It is shown that pulsed ion beam treatment, compared to laser irradiation, leads to the formation of epitaxial n<sup>+</sup>-Ge:Sb-on-p-Ge layers. The electrical properties of the formed layers were studied. The spectral dependencies of photocurrent having maxima at 980 and 1500 nm are obtained.

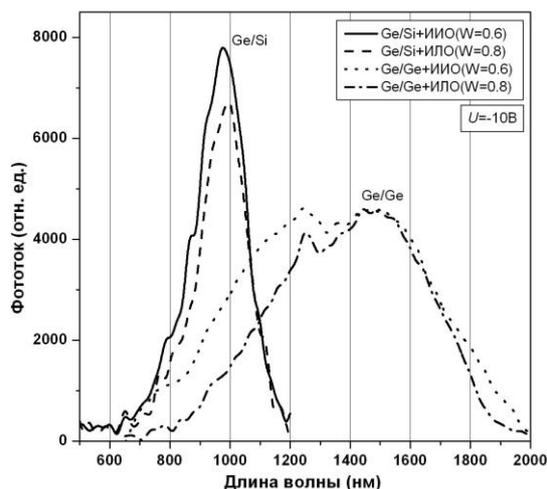


Рис. 3. Спектры фототока образцов n-Ge:Sb/p-Si и n-Ge:Sb/p-Ge, подвергнутых ИЛО и ИИО, при подаче обратного смещения  $U = -10$  В

n<sup>+</sup>-Ge:Sb, осажденные на подложки p-Si и p-Ge. Установлена зависимость структурных, электрических и фотоэлектрических свойств сформированных пленок от режимов импульсных обработок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-52-000-21 и гранта БРФФИ № Ф16Р-069.

### Список литературы

1. Claeyns C. and Simoen E. Germanium-based technologies. From Materials to Devices. Amsterdam: Elsevier. 2007. 476 p.
2. Liu J., Kimerling L.C., Michel J.: Semicond. Sci. Technol. 2012. V. 27. P.094006(1-13).
3. Schmid M., Oehme M., et al. Thin Solid Films. 2014. V. 557. P.351-354.
4. Camacho-Aguilera R., Han Z., et al. Appl. Phys. Lett. 2013. V.102. P. 152106(1-3).
5. Nam D., Sukhdeo D., et al. Opt. Express. 2011. V. 19. P. 25866-25872.
6. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. ФТП. 2015. Т. 49. С. 746-752
7. Batalov R.I., Bayazitov R.M., et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 395102 (1-7).

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, Г.К. Хачатрян  
Институт проблем комплексного освоения недр имени акад. Н.В. Мельникова РАН,  
Крюковский туп. 4, 111020 Москва, Россия, [bunin\\_i@mail.ru](mailto:bunin_i@mail.ru)

В целях повышения эффективности обогащения алмазов мы изучали механизм воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ) на структурно-химические, механические и технологические свойства кристаллов алмаза и породообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина и кальцита). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) установлено, что кратковременное электроимпульсное воздействие ( $t_{обр.} \sim 10-30$  с) вызывало отслоение и частичное разрушение минеральных плёнок вторичных фаз на поверхности природных технических алмазов, что приводило к повышению гидрофобности и флотуемости кристаллов. При увеличении длительности обработки ( $t_{обр.} \sim 30-150$  с) происходило гидроксидирование поверхности вследствие окисления поверхностного слоя алмазов, что вызывало гидрофилизацию кристаллов. В результате нетеплового воздействия МЭМИ наблюдалось снижение микротвердости породообразующих минералов кимберлитов в целом на 40-66% вследствие нарушения микроструктуры поверхности природных минералов-диэлектриков. В то же время электроимпульсная обработка природных алмазов вызывала образование микродвиговых дефектов кристаллической решётки В2 (плейтелетс), повышенное содержание которых, по всей видимости, способствует повышению прочностных свойств кристаллов алмазов.

### Введение

В последние годы в России и в мире проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии для повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов и, как следствие, эффективности разделения минеральных компонентов при обогащении руд сложного вещественного состава [1-3].

Повышение эффективности обогащения алмазосодержащих руд может быть достигнуто благодаря применению новых энергосберегающих методов, направленных на увеличение качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита, селективное распознавание и выведение кристаллов алмазов при дроблении и измельчении, выявление новых разделительных признаков и увеличение контрастности физико-химических, электрофизических и технологических свойств алмазов и минералов породы [4].

В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований механизма направленного изменения фазового состава, гидрофобности и флотационных свойств синтетических и природных технических алмазов, а также микротвердости породообразующих минералов кимберлитов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения для оценки эффективности использования МЭМИ в процессах обогащения алмазосодержащих руд.

### Образцы и методика эксперимента

Исследования проводили на пробах синтетических алмазов марки АС-120 с размером частиц – 50+40 мкм и кристаллах природных технических алмазов класса крупности –2+1 мм из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы, коллекция Ю.М. Сибирцева, ФГУНПП "Аэрогеология") [5]. Для исследования влияния МЭМИ на микротвердость породообразующих минералов

кимберлитов (серпентин, оливин и кальцит) использовали пробы из месторождений Якутии.

Обработку породообразующих минералов и кристаллов алмазов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами ( $t$  (фронта импульса)  $\sim 1-5$  нс,  $t$  (длит)  $\sim 50$  нс,  $U$  (амп. имп)  $\sim 25$  кВ,  $E \sim 10^7$  В·м<sup>-1</sup>, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе  $\sim 0.1$  Дж, диапазон изменения времени электроимпульсной обработки  $t_{обр.} - 10-150$  с, т.е. число МЭМИ  $N_{имп} \sim (1-15) \cdot 10^3$ ) проводили на воздухе при стандартных условиях с использованием лабораторной установки УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, ООО НПП "ФОН", Рязань).

Эксперименты по воздействию наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды относятся к так называемым нетепловым воздействиям, так как энергия одного импульса ( $\sim 0.1$  Дж) и всей серии импульсов мала и не способна существенно повысить температуру образца в целом [6]. В наших экспериментах нетепловое воздействие МЭМИ не вызывало образования микроразрывов кристаллов алмазов (диагностируемых методами микроскопии), так как величина электрического поля пробоя алмаза порядка  $10^9$  В·м<sup>-1</sup>, т.е. на два порядка превышает величину напряженности электрической компоненты поля  $E$  в межэлектродном промежутке генератора импульсов.

Для анализа фазового состава и структурных примесей кристаллов природных технических алмазов использовали методы РФЭС (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$ ) и ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss; диапазон волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>). Морфологические и структурно-химические свойства поверхности алмазов изучали методами аналитической электронной (РЭМ – РСМА, расторовый электронный микроскоп LEO 1420VP – EDX Oxford INCA Energy 350) и оптической (ОМ, оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus

SZ61) микроскопии.

Оценку гидрофобности (смачиваемости) поверхности алмазов проводили на контактном приборе конструкции В.А. Глембоцкого КП–ЦК5. На основании данных о смачиваемости минеральной поверхности кристаллы классифицировали как гидрофобные или гидрофильные [7]. Гидрофобными считались кристаллы, которые прилипали к пузырьку воздуха в течение менее 50 мс, гидрофильными – кристаллы, которые не прилипали в течение более 5 с. Алмазы, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, составили группу кристаллов смешанного типа.

Флотируемость природных алмазов различных классификационных типов до и после электромагнитной импульсной обработки изучали методом беспенной флотации в дистиллированной воде без реагентов в трубке Халлимонда. Микротвердость порообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М.

### Результаты и их обсуждение

Анализ данных РФЭС показал, что структурно-химические преобразования поверхностного слоя кристаллов синтетических алмазов в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре O 1s-уровня наблюдали увеличение доли (ат. %) пика с  $E_{св} = 530.9$  эВ на 3.2-4.3%, относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов (привнесенных при синтезе алмаза), или к кислороду в составе C=O поверхностных карбонильных группировок. Изменение состава функционального покрова поверхности синтетических алмазов вызывало двукратное увеличение электрокинетического потенциала кристаллов в области отрицательных значений (с  $-10$  мВ в исходном состоянии до  $-21$  мВ,  $t_{обр.} \sim 150$  с).

В результате электроимпульсной обработки природных алмазов, на поверхности которых присутствовали минеральные пленки оксидов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, наблюдали заметное изменение ИК-спектров кристаллов. Образцы, в которых были обнаружены фазовые примеси, содержащие углеводородные и OH-группы, лишились этих примесей в результате воздействия МЭМИ. Например, при  $t_{обр.} \geq 50$  с в ИК-спектре ряда кристаллов изучаемой коллекции происходило резкое уменьшение интенсивностей спектральных линий  $2918$   $см^{-1}$  и  $2849$   $см^{-1}$ , а также около  $3400$   $см^{-1}$ , обусловленных примесями углеводородов и  $H_2O$ .

По данным РЭМ–РСМА в процессе электроимпульсной обработки ( $t_{обр.} \geq 30$  с) кристалла природного алмаза происходило отделение фрагментов размером от 40 до 100 мкм вторичных минеральных фаз от поверхности алмаза, предположительно, сульфата кальция и оксидов (гидроксидов) железа.

Вследствие отслоения, деструкции и удаления гидрофильных минеральных пленок с поверхно-

сти алмазных кристаллов относительная доля гидрофильных алмазов снижалась на 22% (с 45% до 23%), достигая минимума при  $t_{обр.} \sim 150$  с, в то время как число кристаллов со смешанными свойствами увеличивалось. Повышение гидрофобных свойств образцов алмаза в результате обработки МЭМИ наблюдалось при  $t_{обр.} \sim 10-50$  с, а при увеличении времени воздействия происходило снижение числа гидрофобных кристаллов.

Экспериментально установлена нелинейная зависимость флотируемости алмазов от времени электроимпульсного воздействия с максимумом при  $t_{обр.} \sim 150$  с. В целом содержание флотируемых кристаллов повышалось на 14% (с 47% до 61%). В области малых «доз» электромагнитного излучения ( $t_{обр.} \sim 30$  с,  $N_{имп.} \sim 3 \cdot 10^3$ ) происходило значительное увеличение флотационной активности алмазов. Максимальное содержание гидрофобных флотируемых алмазов достигалось в результате предварительной импульсной обработки кристаллов в течение  $t_{обр.} \sim 30$  с. Содержание гидрофильных нефлотируемых алмазов существенно уменьшалось после обработки МЭМИ в течение  $t_{обр.} \sim 10-30$  с, что свидетельствует о целесообразности применения режимов кратковременных импульсных энергетических воздействий для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмазов.

Анализ результатов ИКФС показал, что в результате нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ наблюдалась заметная систематическое увеличение коэффициента поглощения линии около  $1365$   $см^{-1}$ , свидетельствующее о возрастании концентрации пластинчатых дефектов В2 (плейтлетс), представленных междоузельными углеродными атомами [8]. Вместе с тем глубокой структурной перестройкой кристаллов алмаза не происходило, а именно, концентрация и распределение азотных центров практически не изменялись. Из пятнадцати образцов коллекции природного алмаза, подвергшихся воздействию МЭМИ, для семи образцов зафиксировано увеличение содержания В2-дефекта. Характерно, что все эти кристаллы относятся к группе среднеазотных индивидов с повышенной степенью агрегации азота %N(B).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах природных алмазов не противоречат современным представлениям о природе дефектов В2-плейтлетс [8, 9], согласно которым существует тенденция увеличения содержания плейтлетс в кристаллах с ростом концентрации азота в В-форме. Однако В-центры в кристаллах могут существовать и самостоятельно, не сопровождаясь плейтлетс. Согласно [9], плейтлетс распространены в алмазах с послойно-октаэдрическим внутренним строением и практически отсутствуют в кристаллах с волокнистым внутренним строением. Исходя из этого, можно определить плейтлетс как микросдвиговые дефекты в послойно-октаэдрических кристаллах алмаза, образованию которых способствует наличие азотных В-центров в кристалле. Предположительно, наносекундные импульсы высокого напряжения способствуют

образованию новых В2-центров в алмазах (группа среднеазотных кристаллов), обладающих преимущественно послойно октаэдрическим внутренним строением и повышенной долей в структуре азотных В-дефектов.

### Заключение

В результате проведенных исследований по нетепловому воздействию наносекундных МЭМИ на минералы кимберлита и кристаллы алмазов получены следующие новые результаты:

Установлен эффект разнонаправленного изменения микротвердости породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и кристаллов алмазов в условиях импульсных энергетических воздействий, состоящий в разупрочнении поверхностного слоя минералов породы и уменьшении их микротвердости в целом на 40–60% [10] и одновременном росте концентрации В2-дефектов (platelets) в кристаллической структуре алмазов, что, предположительно, вызывает повышение прочностных свойств алмазных кристаллов [8, 9]. Полученный результат свидетельствует о возможности применения МЭМИ в технологиях разупрочнения породообразующих минералов кимберлитов без повреждения алмазных кристаллов и обеспечения их сохранности в процессах измельчения руд.

Повышение гидрофобности кристаллов алмазов в результате обработки МЭМИ в течение 10–30 с связано с разрушением и удалением гидрофильных минеральных плёнок с поверхности кристаллов, что свидетельствует о целесообразности применения высоковольтных наносекундных импульсов для эффективного очищения поверхности алмазов от вторичных минеральных микро- и наночастиц и увеличения контрастности

физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов.

Экспериментально установлен эффект повышения флотационной активности природных алмазов на 14% (с 47% до 61%) в результате обработки алмазных кристаллов наносекундными МЭМИ ( $t_{обр.} \sim 10 - 50$  с), что указывает на принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для интенсификации процесса флотации алмазов при переработке алмазосодержащих кимберлитов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ "Научная школа академ. В.А. Чантурия" НШ-7608.2016.5.

### 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., Горячев Б.Е. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. М.: Изд. Дом "Руда и Металлы", 2008. С. 151-163.
5. Анашкина Н.Е., Хачатрян Г.К. // Руды и металлы. 2015. № 3. С. 70-77.
6. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124-1130.
7. Миненко В.Г., Богачев В.И. // Обогащение руд. 1999. № 1-2. С. 36-39.
8. Налетов А.М., Клюев Ю.А., Григорьев О.Н. и др. // Докл АН СССР. 1979. Т. 246. № 7. С. 83-86.
9. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 220 с.
10. Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Анашкина Н.Е., Рязанцева М.В. // ФТПРПИ. 2015. № 4. С. 130-142.

## MODIFICATION OF STRUCTURAL-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF DIAMONDS AT THE INFLUENCE OF HIGH VOLTAGE NANOSECOND IMPULSES

Igor Zh. Bunin, Nataliya E. Anashkina, Maria V. Ryazantseva, Galina K. Khachatryan  
*Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of RAS,  
 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia, bunin\_i@mail.ru*

The transformations mechanism of structural defects, functional and chemical composition, mechanical properties and the hydrophobicity of diamond surface under non-thermal high-voltage nanosecond pulse treatment was investigated using methods of FTIR spectroscopy, analytical electron microscopy, as well as methods of physical and chemical studies of structure and mineral surfaces properties. As a result of electric pulse processing of diamond crystals during 10-50 seconds the effect of degradation and peeling of secondary mineral phases films from diamond surface and increasing of B2 defects concentration and crystals hydrophobicity was established. With increasing of treatment time (dose) to 30-150 s starts an oxidation of the diamond surface by products of radiolytic decomposition of water and ambient air forming hydroxyl and / or carbonyl groups on crystals surface, causing the decrease of diamonds hydrophobic properties.

## ИЗМЕНЕНИЕ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПИРО- И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТОВ ПОСЛЕ ИХ ОБРАБОТКИ АТМОСФЕРНОЙ, АЗОТНОЙ И АРГОНОВОЙ ПЛАЗМОЙ НА ВОЗДУХЕ

О.А. Буреев<sup>1)</sup>, М.В. Жидков<sup>2)</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>7)</sup>, Е.А. Лигачева<sup>3)</sup>, А.Е. Лигачев<sup>4)</sup>,

Г.В. Потемкин<sup>5)</sup>, Э. Имамединов<sup>3)</sup>, В.Ю. Степаненко<sup>6)</sup>, Е.Н. Кабачков<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2)</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>3)</sup>Московский авиационный институт имени С. Орджоникидзе, Москва, Россия

<sup>4)</sup>Институт общей физики имени А.Н. Прохорова РАН, Москва, Россия, carbin@yandex.ru

<sup>5)</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия, er.gvp@yandex.ru

<sup>6)</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>7)</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

С помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения (микроскоп FEI Quanta 600 FEG с полевой эмиссией) изучены структурные превращения на поверхности пиро- и терморасширенного графитов после их обработки воздушной, азотной и аргоновой плазмой на воздухе.

### Введение

Пирографит и терморасширенный графит широко используются в научных исследованиях и выпускаются промышленностью во всем мире. Объемные свойства этих углеграфитовых материалов изучены достаточно подробно, а результатов исследования влияния различной обработки, в том числе заряженными частицами, на свойства поверхности этих материалов очень мало.

Целью данной работы является исследование влияния воздействия на воздухе потоков воздушной, азотной и аргоновой плазмы на структуру и свойства поверхностных и приповерхностных слоев пиролитического (ПГ) и терморасширенного графитов (ТРГ).

### Методика эксперимента

Методом растровой электронной микроскопии исследовалась поверхность образцов пиролитического и терморасширенного графитов размером 10x10x1.5 мм, которые облучали струей холодной плазмы диаметром ~ 5-6 мм в потоке различных плазмообразующих газов: азота, аргона и атмосферного воздуха, со средним током разряда ~ 100-150 мА. Температура газа в струе плазмы составляет около 100°C. Ее определяли по характеристике оптических спектров молекул в плазме. Время обработки составляло от 5 до 10 минут.

### Результаты и их обсуждение

В результате облучения плазмой азота рельеф поверхности пирографита изменяется (рис. 1б и рис. 2). Поверхность пирографита состоит из хаотически расположенных (но расположенных равномерно по всей облученной поверхности) впадин и выступов.

Практически вершины всех выступов в результате воздействия плазмы имеют округлую форму (рис. 2).

После облучения пирографита плазмой воздуха на его поверхности можно выделить участки

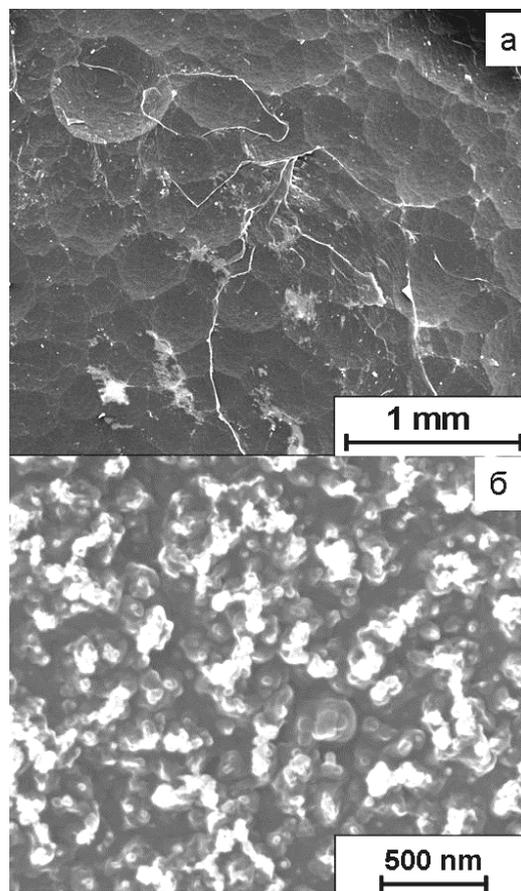


Рис. 1. Поверхность ПГ: а – исходная; б – после облучения плазмой азота

поверхности округлой формы (поры), практически равномерно распределенные по всей площади облучения.

Формирование пор такой формы, скорее всего, связано с присутствием в плазме кислорода, с помощью которого происходит вытравливание участков поверхности пирографита (рис. 3).

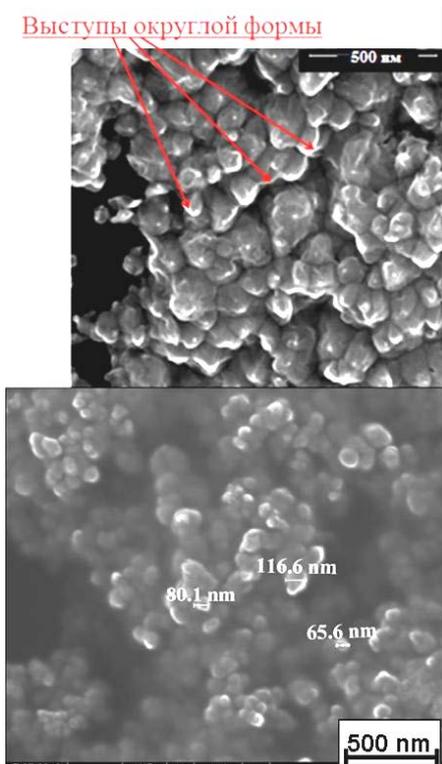


Рис. 2. Форма частиц на поверхности ПГ после ее облучения плазмой азота

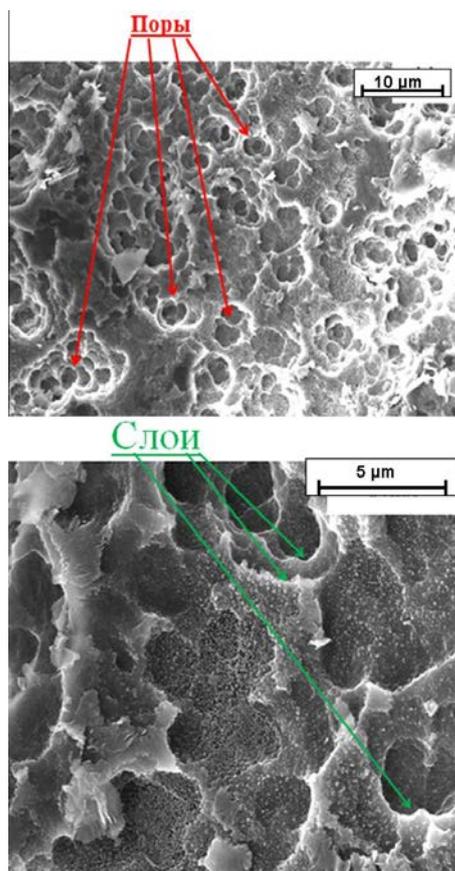


Рис. 3. Изображения поверхности пирографита после обработки ее плазмой воздуха

После обработки плазмой аргона на поверхности ПГ формируется структура, состоящая из частиц в форме вытянутых эллипсоидов, расположенных практически параллельно и примыкающих друг другу (рис. 4).

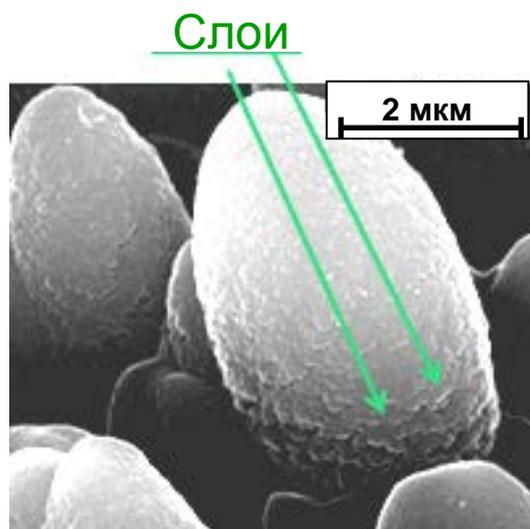
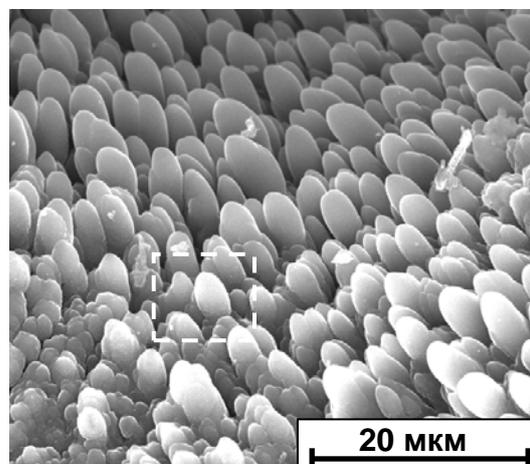


Рис. 4. Изображение эллипсоидов образованных после обработки ПГ плазмой аргона

В результате плазменной обработки поверхности ТГ всеми видами плазмы на его поверхности формируется такая же структура, как и в случае облучения поверхности ПГ плазмой воздуха и азота (рис. 5).

На поверхности графитовых пластинок формируются поры и выступы, причем стенки пор состоят из иголок, пластинок различной формы, возникновение которых, скорее всего, связано с распылением исходной структуры. Также происходит измельчение пластинок, составляющих ТРГ, на более мелкие фрагменты (рис. 5б).

В результате воздействия воздушной плазмы на поверхность пирографита наблюдается изменение величины краевого угла смачивания ее поверхности дистиллированной водой с увеличением времени облучения графитов плазмой (рис. 6).

Примерно также происходит и уменьшение краевого угла смачивания дистиллированной во-

дой при обработке поверхности ПГ и ТГ другими видами плазмы.

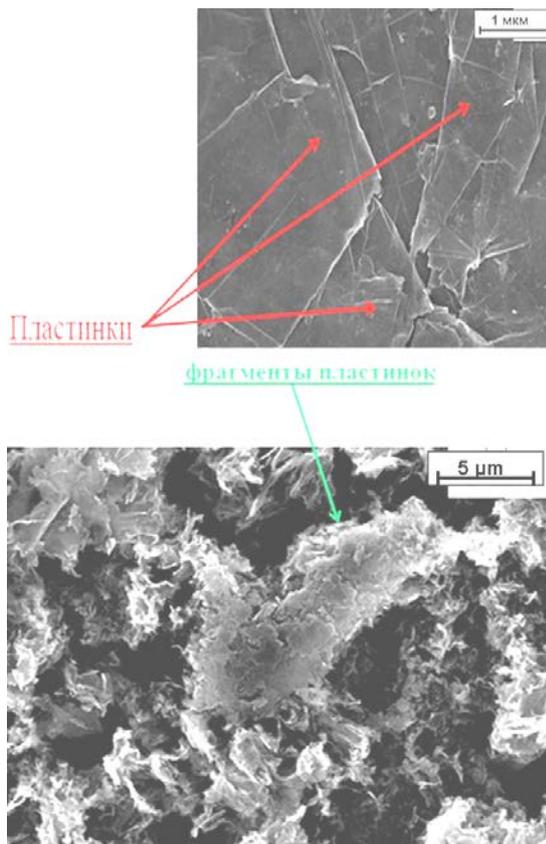


Рис. 5. Поверхность ТГ не обработанная (а) и обработанной всеми видами плазмы (б)

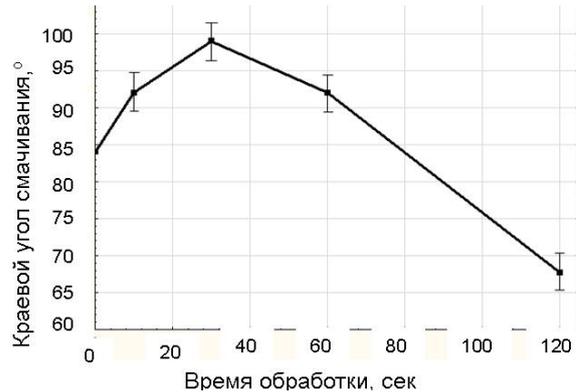


Рис. 6. Влияние времени обработки поверхности ПГ воздушной плазмой на величину краевого угла смачивания ее дистиллированной водой

### Заключение

Обработка на воздухе пиррографита и термо-расширенного графитов воздушной, азотной и аргоновой плазмой приводит к изменению топографии поверхности графитов.

С ростом времени обработки графитов плазмой величина контактного угла смачивания уменьшается и после обработки плазмой более 5 минут достигает минимального значения 43-47°.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-08-00632.

## MODIFICATION OF SURFACE PYROLYTIC GRAPHITE AND EXFOLIATED GRAPHITE BY AIR, NITROGEN AND ARGON PLASMA ON AIR

O.A. Bureyev<sup>1</sup>, M.V. Zhidkov<sup>2</sup>, Y.R. Kolobov<sup>7</sup>, E.A. Ligacheva<sup>3</sup>, A.E. Ligachev<sup>1</sup>, G.V. Potemkin<sup>4</sup>, A. Imametdinov<sup>3</sup>, V.U. Stepanenko<sup>6</sup>, E.N. Kabachkov<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Institutes of electrophysics UrO of the RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Belgorod state national research university, Belgorod, Russia, zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>3</sup>Moscow aviation institute by S. Ordzhonikidze, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Institute of general physics by A.N. Prokhorov of the RAS, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru

<sup>5</sup>Tomsk polytechnical university, Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru

<sup>6</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>7</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

Structural transformations on a surface pyrolytic (PG) and exfoliated (EG) graphite and after its processing air, nitrogen and argon plasma on air are studied by means a Quanta 600 FEG scanning electron microscope with thermal emission. Plasma device generates a cold atmospheric plasma flame with 1 cm diameter in the flow of various plasma forming gases including nitrogen and argon at about 100 mA average discharge current. On a surface pyrolytic and exfoliated graphite (after irradiation of nitrogen plasma) finds out craters circular forms in diameter from 1 up to 10 μm in which particles from 10 up to 100 nanometers having the wrong form are located. After irradiation of argon plasma on a surface pyrolytic graphite (are forming carbon ellipsoids).

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА 1421 СИСТЕМЫ Al-Li-Mg С ДОБАВКАМИ Sc И Zr

И.А. Бушкевич, В.Г. Шепелевич

*Белорусский государственный университет,*

*пр. Независимости 4, 220050 Минск, Беларусь, uyluana@gmail.com*

Изучен элементный и фазовый состав быстрозатвердевших фольг сплава 1421 с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного микроанализа и резерфордского обратного рассеяния. В приповерхностной области свежезакаленных фольг установлена неравномерность распределения магния, содержание которого на поверхности достигает 20.0 ат. %. В образцах, которые в результате высокоскоростной кристаллизации из расплава состоят из пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора, после отжига в течение 5 часов при температуре 300 °С обнаружены выделения двух фаз Al(Mg, Sc, Zr, Li)<sub>x</sub> и Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> со средним размером 0.18 мкм и 0.20 мкм соответственно.

### Введение

Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Li, модифицируемые введением редкоземельных металлов, рассматриваются в качестве перспективных материалов авиакосмической промышленности, благодаря малой плотности, высокой прочности и значительной коррозионной стойкости. Большое количество работ посвящено изучению микроструктуры, фазового состава и механических свойств промышленного сплава Al-Mg-Li-Sc-Zr (сплав 1421). Для улучшения структуры и свойств сплава используют современные методы, основанные на воздействии импульсным лазерным излучением [1], а также методы интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование) [2, 3].

В настоящей работе был изучен элементный и фазовый состав быстрозатвердевшего (БЗ) сплава 1421 с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) и резерфордского обратного рассеяния (РОР). Как известно, структурное и фазовое состояние БЗ материалов существенно отличается от равновесного состояния сплавов, полученных традиционными методами плавки при скоростях охлаждения расплава порядка 10<sup>2</sup> К/с. Высокий уровень механических свойств, коррозионной стойкости, прочности и пластичности обусловлен высокой дисперсностью структурно-фазовых составляющих. Поскольку ранее нами было показано, что дополнительное легирование сплавов на основе системы Al-Mg переходными металлами особенно эффективно при высокоскоростной кристаллизации, благодаря повышению прочностных характеристик материала за счет образования пересыщенного твердого раствора, дисперсных частиц промежуточных фаз и измельчения зеренной структуры [4, 5], это указывает на то, что получение алюминиевого сплава 1421 в виде БЗ фольг позволит существенно изменить его структуру, а, следовательно, и физико-механические свойства.

### Методика эксперимента

В данной работе фольги промышленного сплава 1421 (Al-5.5% Mg-2.2% Li-0,12% Zr-0.2% Sc) (мас.%) были получены сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения: кристаллизация тонкого слоя рас-

плава осуществлялась на внутренней поверхности медного цилиндра диаметром 20 см, вращающегося с частотой 1500 об/мин. Скорость охлаждения расплава была порядка 10<sup>6</sup> К/с. Толщина исследуемых фольг составила 40-80 мкм. Изотермический отжиг фольг был выполнен при температуре 300 °С в течение 5 ч. Для сравнения использовался литой массивный образец в форме параллелепипеда, вырезанный из литого однородного сплава 1421 и подвергнутый последующей гомогенизации при температуре 300 °С в течение 5 часов.

Изучение микроструктуры и фазового состава поперечного сечения фольг сплава и литого образца сплава проводилось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP с приставкой "HKL CHANNEL5".

Элементный послойный анализ фольг сплава был выполнен с помощью метода РОР ускоренных ионов гелия с E<sub>0</sub>=1.3 МэВ и геометрией угла вылета  $\theta_1=0$ , угла вылета  $\theta_2=10^\circ$  и угла рассеяния  $\theta=170^\circ$ . Энергетическое разрешение детектирующей системы составляло 15 кэВ. Обработка спектров обратного рассеяния (ОР) была выполнена по известной методике [6].

### Результаты и их обсуждение

С помощью РЭМ и РСМА получено, что в объеме свежезакаленных фольг сплава 1421 отсутствуют включения вторых фаз (рис. 1а). Микроструктура БЗ сплава состоит из пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора. При отжиге с температурой 300 °С, как показано на рис. 1а, в микроструктуре наблюдаются мелкодисперсные выделения двух вторых фаз, средний размер которых составляет 0.18 мкм и 0.20 мкм соответственно. Для определения фазового состава обнаруженных в фольгах выделений был также изучен литой массивный образец. На рис. 1б показано РЭМ-изображение микроструктуры гомогенизированного литого сплава 1421, полученное в обратно отраженных электронах. Результаты локального химического состава фаз приведены в табл. 1.

Полученные с помощью РСМА данные свидетельствуют о присутствии на поверхности сечения литого образца оксидной пленки и углерода (табл. 1, точка 1 на рис. 1 б). В образце также обнаружены выделения двух фаз. В состав первой фазы входят Mg, Al, Sc и Zr (табл. 1, точки 2,

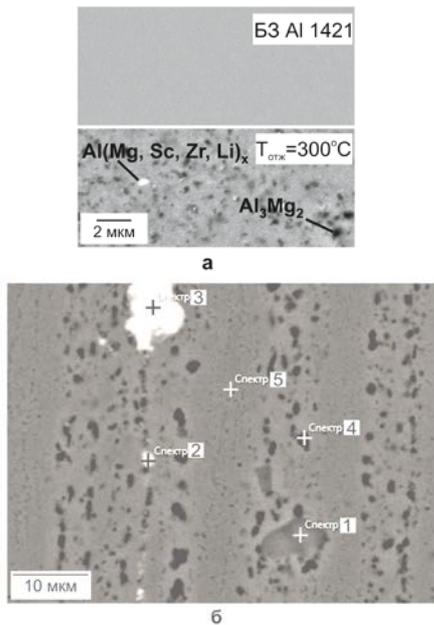


Рис. 1. РЭМ изображения поперечного сечения свежезакаленной и отожженной при 300 °С фольг (а) и гомогенизированного литого образца (б) сплава 1421. Цифрами обозначены точки, в которых был выполнен РСМА

3 на рис. 1 б). Как сообщается рядом авторов, указанная фаза также содержит Li, наличие которого нельзя определить используя РЭМ с приставкой для РСМА, и имеет сложный состав  $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$  [3, 7, 8].

Вторая фаза представляет собой соединение на основе Al-Mg (табл. 1, точки 1, 5, 4). В некоторых выделениях этой фазы присутствует небольшое количество примесей (кальций, медь и барий), например, в точке 1. Для уточнения состава данной фазы было также выполнено сканирование содержания элементов вдоль выделенной линии на РЭМ-изображениях [9], которое показало наличие дисперсных выделений второй фазы на основе алюминия с содержанием магния в среднем около 6 мас. % (6,1 ат.%). Таким образом, можно сделать вывод с учетом литературных данных [10], что выделения указанной второй фазы соответствуют  $\beta$ -фазе ( $Al_3Mg_2$ ).

На рис. 2 представлен типичный спектр РОР, полученный от контактирующей с цилиндром поверхности фольги сплава 1421. Из анализа спектра следует, что на поверхности алюминиевого

сплава присутствуют следующие элементы: литий, кислород, магний, а также малое количество скандия и циркония. Следует также отметить присутствие тяжелых технических примесей с атомными массами от 114 до 137 а.е.м. Обнаружено, что содержание магния достигает в тонком приповерхностном слое 20,0 ат. %, в то время как концентрация скандия и циркония составляет 0,10 ат.% и 0,03 ат.% соответственно. Для определения точного количественного содержания лития в приповерхностных слоях фольг необходимо использовать компьютерную моделирующую программу РАРП (RUMP) [11], что будет выполнено при продолжении исследований.

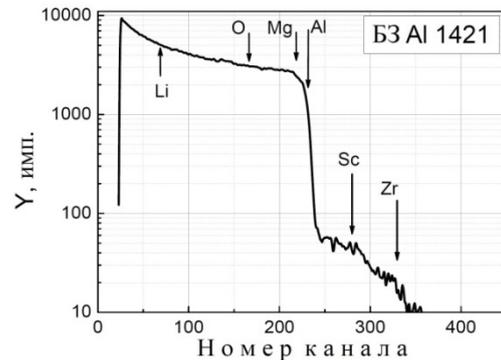


Рис. 2. Спектр РОР ионов  $^4He$   $E=1.3$  МэВ от контактирующей с цилиндром поверхности свежезакаленной фольги сплава Al-Li-Mg-Zr-Sc

Обнаруженный факт обогащения поверхности фольг магнием свидетельствует о неоднородном распределении магния по толщине фольг сплава и указывает на разницу микроструктур в окрестности поверхности БЗ образца и внутри него. Данный эффект, по-видимому, вызван действием поверхности фольг и границ зерен как стоков для комплексов закалочные вакансии-атомы растворенных элементов [12, 13] и наблюдался ранее в БЗ бинарных сплавах алюминия Al-Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ge; Sb [14, 15]. В работе [16] для сплава 1421, полученного методом равновесного углового прессования, также было установлено, что при импульсном лазерном облучении на поверхность образца диффундируют, в основном, атомы магния, где они вступают в реакцию с кислородом и образуют оксид MgO. Сообщается, что концентрация магния в оксиде на

Таблица 1. Локальный химический состав фаз в структуре гомогенизированного слитка из сплава 1421

Точка анализа	Содержание элементов, масс. % (атом. %)								
	C	O	Mg	Al	Ca	Sc	Cu	Zr	Ba
1	18.94 (33.34)	8.05 (10.63)	5.50 (4.78)	62.39 (48.87)	3.88 (2.05)	—	0.76 (0.25)	—	0.48 (0.07)
2	—	—	3.93 (4.64)	83.75 (89.15)	—	7.19 (4.59)	—	5.13 (1.61)	—
3	—	0.99 (1.96)	1.37 (1.78)	68.81 (80.42)	—	16.52 (11.59)	—	12.31 (4.26)	—
4	—	1.27 (2.10)	5.27 (5.76)	93.47 (92.13)	—	—	—	—	—
5	—	0.80 (1.34)	5.40 (5.92)	93.80 (92.74)	—	—	—	—	—

поверхности образца составила 50.0 ат.%, а в массиве сплава – 5.0 ат.% [13].

### Заключение

Анализ элементного и фазового состава БЗ фольг сплава Al-Li-Mg с добавками Sc и Zr выполнен методом РЭМ, РСМА и POP. Получено, что применение высокоскоростной кристаллизации из расплава позволяет модифицировать микроструктуру промышленного алюминиевого сплава 1421 и получить микрокристаллические фольги, которые состоят из пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора. Установлено неоднородное распределение компонентов в объеме БЗ сплава. Поверхность обогащена магнием, содержание которого более чем в 3 раза превышает его расчетную концентрацию в сплаве. После отжига БЗ сплава 1421 при температуре 300 °С в микроструктуре фольг обнаружены выделения  $\beta$ -фазы ( $Al_3Mg_2$ ), а также частицы фазы  $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$  со средним размером 0.18 мкм и 0.20 мкм соответственно. Полученные результаты указывают на перспективность изучения влияния микроструктуры и фазового состава на физико-химические свойства БЗ сплава 1421 для определения режимов его термической обработки.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Беларуси, доктору физико-математических наук, профессору Ф.Ф. Комарову (НИИ ПФП им. А.Н. Севченко, БГУ) за помощь при проведении экспериментов с использованием метода POP.

### Список литературы

1. Горбунов Ю.А. // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2015. Т. 5. № 8. С. 636-645.
2. Мишин И.П. // Научное обозрение. Технические науки. 2014. № 2. С. 64-67.
3. Mogucheva A., Kaibyshev R. // Metals. 2016. № 6. P. 254-268.
4. Сивцова П.А. // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. трудов 7-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. М., 2008. С. 10-14.
5. Шепелевич В.Г. // Вестник Белорусского государственного университета. 2014. № 2. С. 13-17.
6. Комаров, Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. // Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Мн.: Университетское, 1987. 256 с.
7. Найденкин Е.В., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Мишин И.П. // Физическая мезомеханика. 2006. № 9. С. 133-136.
8. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. // Scripta Mater. 2003. V. 49. P. 467-472.
9. Бушкевич И.А., Шепелевич В.Г. // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: сб. материалов 3-й Междун. науч. - практ. конф. Минск, 2017 г. С. 234 – 236.
10. Петров, А.П., Головкин П.А. // Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. С. 213-221.
11. Doolittle L. N. // Nucl. Instr. and Meth. 1985. Vol. B9. P. 344.
12. Hirose S., Sato T., Kamio A., Flower H.M. // Acta mater. 2000. V. 48. P. 1797.
13. Löchte L., Gitt A., Gottstein G., Hurtado I. // Acta mater. 2000. V. 48. P. 2969.
14. Tashlykova-Bushkevich I.I. // Proc. 12th Int. Conf. Aluminium alloys (ICAA12), Yokohama, Japan, 5-9 September 2010. Yokohama, 2010. P. 1800-1805.
15. Tashlykova-Bushkevich I., Itoh G. // Mater. Sci. Forum. 2012. V. 706-709. P. 301-304.
16. Кикин П.Ю., Пчелинцев А.И., Русин Е.Е., Землякова Н.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 8. P. 23-26.

## ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF RAPIDLY SOILIDIFIED 1421 ALLOY OF Al-Li-Mg SYSTEM WITH Sc AND Zr DOPES

I.A. Bushkevich, V.G. Shepelevich

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, uyluana@gmail.com

The elemental and phase composition of rapidly solidified foils of 1421 alloy were investigated using scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy. We revealed that magnesium is distributed irregular in a near-surface region of foils, at the foil surface the Mg concentration reaches 20.0 at %. It was obtained that samples produced through rapid solidification are composed of metastable  $\alpha$ -solid solution. Precipitates of  $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$  and  $Al_3Mg_2$  phases with average size of 0.18  $\mu m$  and 0.20  $\mu m$  respectively were found in the foils annealed for 5 h at 300°C.

## ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО РЕМОНТА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ГТД

О.А. Быценко<sup>1)</sup>, В.А. Шулов<sup>1)</sup>, А.Г. Пайкин<sup>1)</sup>, А.Н. Громов<sup>2)</sup>, А.Д. Теряев<sup>1)</sup>, В.А. Панов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Московское машиностроительное предприятие имени В.В. Чернышева,  
ул. Вишневая 7, 125362 Москва, Россия, okswear@yandex.ru

<sup>2)</sup>Научно-производственный центр газотурбостроения «Салют»,  
пр. Буденного 16, 105118 Москва, Россия

Показано, что сильнооточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для ремонта лопаток компрессора и вентилятора из титановых сплавов с эрозионно-стойкими покрытиями, а также ремонта лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойкими покрытиями.

### Введение

Совершенствование процессов производства и ремонта авиационных двигателей на всех этапах становления и развития гражданской авиации остается актуальным и востребованным [1].

Разработка новых прогрессивных технологий для повышения эффективности ремонтного производства газотурбинных двигателей с учетом специфики авиационного двигателестроения, актуальна, что послужило основой выбора темы исследования.

Успешно проведенные ранее исследования [2-4] позволили не только разработать опытные технологические карты ремонта, но также появилась необходимость и возможность создания промышленной установки. В соответствие с техническим заданием была сконструирована и изготовлена установка «Геза-ММП» для реализации процесса электронно-лучевой обработки на предприятиях авиационной промышленности.

Результатам исследований структурно-фазового и физико-химического состояний поверхностных и приповерхностных слоев в рамках отработки технологического процесса ремонта лопаток проточной части двигателей РД-33 и РД1700 посвящена данная работа.

### Материалы и методики исследования

Исследования проводили на рабочих лопатках компрессора из титановых сплавов ВТ6, ВТ9 и ВТ8, стали ЭП866-Ш, а также на рабочих лопатках ТВД с жаростойкими покрытиями СДП2 и СДП2+ВСДП16, после эксплуатации. Все детали были отобраны в соответствии с имеющейся нормативной документацией на ремонт (наличие эксплуатационного налета и мелких забоин, повреждения покрытия, не приведших к изменению основного материала). Поверхность деталей исследовалась с помощью визуального осмотра, а также бинокулярного микроскопа в диапазоне увеличений от 2 крат до 50 крат. Лопатки до и после облучения также разрезались в поперечном сечении пера лопаток, а из полученных образцов-свидетелей изготавливались поперечные шлифы, в результате чего определялся удельный унос вещества в зависимости от плотности энергии и числа импульсов. Исследование физико-химического состояния поверхностных слоев деталей и образцов осуществлялось с использова-

нием методов: электронного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгеноструктурного анализа (РСА); растровой электронной микроскопии (РЭМ); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ); конфокальной лазерной и оптической микроскопии (ОМ), измерения микротвердости ( $H_v$ ) и шероховатости ( $R_a$ ), а также исследование уровня остаточных поверхностных напряжений на всех стадиях отработки технологического процесса ремонта с помощью сильнооточных импульсных электронных пучков (СИЭП).

Разработана методика оценки состояния поверхностного слоя и покрытия рабочих лопаток ГТД, имеющих наработку, и после проведения облучения с помощью СИЭП с целью удаления эксплуатационного налета, мелких дефектов и снятия покрытия, утратившего свои защитные свойства. Эти данные необходимы для определения числа импульсов, достаточного для полного удаления газонасыщенных при эксплуатации поверхностных слоев лопатки компрессора без покрытия, а также поврежденного жаростойкого покрытия (рабочие лопатки ТВД) и эрозионно-стойкого покрытия на лопатках компрессора. Данный подход применялся для оценки состояния поверхностного слоя после операции процесса электронно-лучевого ремонта.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Выполнены эксперименты по изучению кинетики удаления окисленных поверхностных слоев толщиной до 40 мкм, содержащих  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $O_2$  растворенный в  $\alpha$ -фазе (до 20 ат. %, так называемый «альфированный» слой) с поверхности лопаток из титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9.

Поверхность лопаток исследовалась методами РЭМ, РСА и ОМ для определения толщин удаленных за импульс слоев, перекристаллизованной и модифицированной областей мишени. Аналогичным образом изучалась кинетика абляции с поверхности лопаток с покрытием на основе нитрида циркония (толщиной 20-24 мкм). Некоторые результаты этих исследований представлены на рис. 1.

Установлено, что при плотностях энергии ( $w \geq 20$  Дж/см<sup>2</sup>) на поверхности облучаемых деталей из жаропрочных титановых сплавов с покрытием на основе нитрида циркония начинают интенсивно протекать процессы удаления покрытия

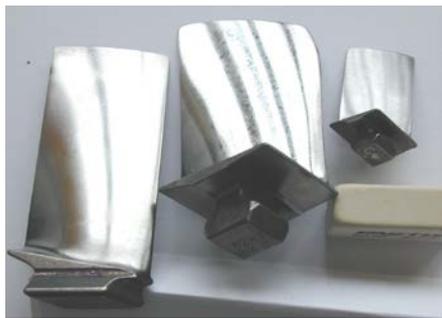


Рис. 1. Внешний вид лопаток КВД из сплавов ВТ9 и ВТ8 после электронно-лучевого удаления окисленных поверхностных слоев [1]

(рис. 2). За пять импульсов при плотности энергии 20-22 Дж/см<sup>2</sup> покрытие толщиной 20-25 мкм с поверхности всех участков лопатки удаляется полностью (рис. 1). Облучение с большими значениями плотности энергии также приводит к полному удалению покрытия, однако, на формируемой поверхности в этом случае образуется большое количество кратеров, и для выглаживания поверхностного слоя пера лопаток необходимо проводить повторное облучение в режиме плавления (18-20 Дж/см<sup>2</sup>).

На основании проведенных исследований методами РСА и аналитической электронной микроскопии, а также оптической металлографии установлено, что после электронно-лучевого удаления выработавшего ресурс покрытия и поверхностного выглаживания поверхности лопатки должна быть проведена финишная термообработка (или даже финишная термомеханическая обработка) для снятия остаточных растягивающих напряжений и стабилизации структурно-фазового состояния.

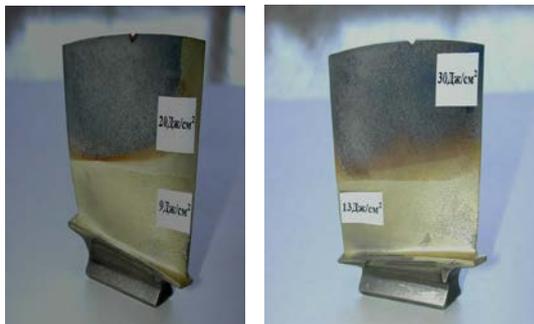


Рис. 2. Внешний вид лопаток ротора компрессора двигателя РД-1700 из сплава ВТ8 с покрытием из нитрида циркония после облучения с различными плотностями энергии в импульсе [1]

Уже при плотностях энергии выше 20 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности облучаемых деталей из жаропрочных хромоникелевых сплавов начинают интенсивно протекать процессы удаления нагара. Установлено, что даже за два импульса при плотности энергии 20-22 Дж/см<sup>2</sup> нагар с поверхности всех участков лопатки удаляется полностью. Облучение с большими значениями плотности энергии также приводит к полному удалению нагара, однако микрорельеф формируемой

поверхности в этом случае имеет волнистый характер и для его выглаживания необходимо проводить повторное облучение в режиме плавления. На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики абляции с поверхности лопаток компрессора двигателя РД-33 после 260 часов эксплуатации (сталь ЭП866ш, 7 ступень компрессора).

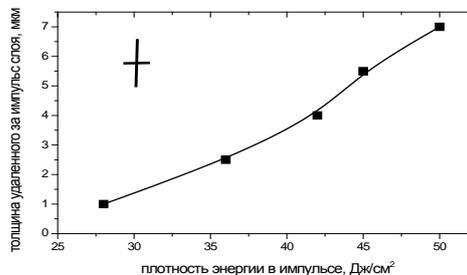


Рис. 3. Кинетика абляции с поверхности лопаток компрессора из стали ЭП866-Ш [1]

Облучение рабочих лопаток ТВД проводилось по следующему режиму удаления покрытия (в 4-х положениях) при плотности энергии  $W = 45-50$  Дж/см<sup>2</sup> и числе импульсов, равном 10. На основании проведенных исследований было установлено, что в процессе облучения происходит процесс удаления наружного покрытия, на входной кромке и остальной поверхности данный процесс происходит более интенсивно: до ~12 - 25 мкм (входная кромка), ~ 11-30 мкм (остальная поверхность), ~3-5 мкм (выходная кромка). После облучения поверхность пера лопаток во всех исследуемых точках становится менее шероховатой, отсутствует эксплуатационный налет (рис. 4).

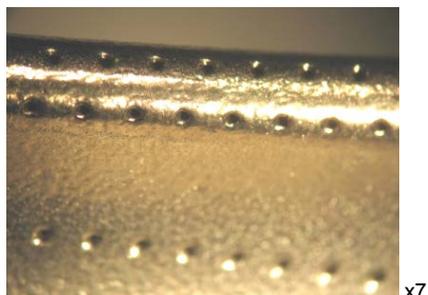


Рис. 4. Поверхность пера рабочей лопатки ТВД после облучения: а - со стороны корыта, б - со стороны спинки

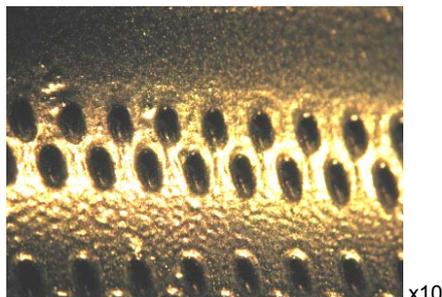
Установлено, что при режиме облучения лопаток по режиму плотность энергии  $W = 54-58$  Дж/см<sup>2</sup>; число импульсов: корыто – 5 импульсов, спинка – 10 импульсов (в 2-х положениях) является слишком интенсивным.

В процессе отработки технологии ремонта лопаток ГТД на основании полученных данных можно сделать вывод: несмотря на некоторые различия в геометрии лопаток различных двигателей, осуществление ремонта лопаток проточной части газотурбинного двигателя возможно. Более того, в процессе облучения с помощью СИЭП поверхности рабочих лопаток ТВД как при модификации жаростойкого покрытия, так в процессе ремонта при наличии перфорационных отверстий края их сглаживаются (тем самым снижается вероятность образования очагов зарождения усталостных

трещин). Следует заметить, что даже при плотности энергии 55-60 Дж/см<sup>2</sup> растрескивания по краям перфорационных отверстий не происходит (рис. 5).



а



б

Рис. 5. Внешний вид перфорационных отверстий на поверхности лопатки ТВД из сплава ЖС32-ВИ с покрытием СДП-2+ВСДП16 после облучения 5 импульсами при плотности энергии до 60 Дж/см<sup>2</sup>: а) на входной кромке; б) на корыте

Установлено, что высокоплотный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для контроля адгезии покрытий к подложке.

### Заключение

Полученные данные исследований показали, что они согласуются с проведенными ранее исследованиями на стадии разработки опытной ремонтной технологии, основанной на использовании электронно-импульсной технологии. Анализируя данные исследований, можно сделать вывод, что СИЭП может стать востребованным инструментом для восстановления и ремонта особо ответственных деталей ГТД таких, как рабочие лопатки КНД, КВД и ТВД.

### Список литературы

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. и др. Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения. М: Изд-во: ДИПАК, 2012. 292 с. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 11. С. 9-18.
2. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 3. С. 37-40.
3. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А., Теряев Д.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 9. С. 22-27.
4. Пайкин А.Г., Крайников А.В., Шулов В.А., Быценко О.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И., Чикиряка А.В. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 3. С. 56-60.

## THE MAIN ASPECTS OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF ELECTRON BEAM REPAIR AND RESTORATION OF OPERATIONAL PROPERTIES OF ROTOR BLADES OF GTE

O.A. Bytzenko<sup>1</sup>), V.A. Shulov<sup>1</sup>), A.G. Paikin<sup>1</sup>), A.N. Gromov<sup>2</sup>), D.A. Teryaev<sup>1</sup>), V.A. Panov<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Chernyshev Machine Building Enterprise,

7 Vishnevaya str., 125362 Moscow, Russia, oksiwear@yandex.ru

<sup>2</sup>Salyut Gas Turbine Engineering Research and Production Center,  
16 Budenny ave., 105118 Moscow, Russia

It has been shown that high-current pulsed electron beam microsecond duration is a highly effective tool for repair of the compressor and fan blades from titanium alloys with corrosion-resistant coating, as well as repair of turbine blades of high-temperature nickel alloys with heat-resistant coatings.

The obtained research data have shown that they are consistent with earlier research on the stage of development of experimental repair technology based on the use of electron-pulse technology. Analyzing research data, we can conclude that high current pulsed electron beams can become a popular tool for recovery and repair of critical parts such as aircraft engine blades.

## ФОТОЛИЗ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец<sup>1)</sup>, Ю.М. Шульга<sup>2, 3)</sup>, С.А. Баскаков<sup>2)</sup>, Г.Н. Савенков<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия, [vvasilets@yandex.ru](mailto:vvasilets@yandex.ru)

<sup>2)</sup>Институт проблем химической физики РАН, 14432 Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>3)</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия

Исследованы процессы фотолиза оксида графена монохроматическим вакуумным излучением резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм. Изменения состава и электронной структуры пленок оксида графена при фотолизе изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Зависимость поверхностной энергии пленок оксида графена от дозы облучения исследовали методом контактного угла смачивания для воды и глицерина. Показано, что под действием монохроматического излучения с длиной волны 123.6 нм в вакууме происходит частичное восстановление пленки оксида графена в основном за счет отрыва полярных групп С-О. Уменьшение концентрации полярных групп приводит к симбатному уменьшению поверхностной энергии пленки оксида графена за счет уменьшения ее полярной составляющей. При этом происходит также заметное увеличение проводимости пленки при достаточно высоких дозах облучения до значений 0.1 – 0.6 Сименс/см, соответствующих органическим полупроводникам.

### Введение

Наиболее оптимальным способом формирования пленок графена для прикладных целей является нанесение и последующее восстановление их из пленок оксида графена (ОГ), обладающих достаточно высокой адгезией и хорошими пленкообразующими свойствами. В связи с этим, для восстановления пленок оксида графена были разработаны химические способы с использованием гидразина, водорода и других химических восстановителей, электрохимические и термические методы (нагрев в вакууме или в атмосфере инертных газов) [1]. Было показано также, что оксид графена можно восстанавливать фотохимически, используя ультрафиолетовое или видимое излучение. Процессы фотовосстановления ОГ при воздействии широкополосного излучения эксимерной ксеноновой лампы с максимумом излучения при 175 нм исследовали авторы [2]. Первые результаты по фотолизу ОГ на подложке Тefлона ФЭП монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением были получены нами в [3]. В данной работе подробно исследованы процессы восстановления, а также изменения структуры и свойств ОГ под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм (10.0 эВ) с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, анализа краевых углов смачивания и электропроводности.

### Экспериментальная часть

Оксид графена готовили модифицированным методом Хаммерса. Суспензию ОГ готовили путем смешивания ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующего ультразвукового облучения в течение 30 мин при мощности 150 Вт. Для удаления крупных частиц суспензию центрифугировали в течение 20 мин при 2700 г. После центрифугирования суспензия имела на просвет однородный коричневый цвет и достаточно долго хранилась без расслаивания. Пленки из нанолитов ОГ на поверхности стекла или лавсановой подложки получали путем микро-

капельного распыления суспензии с помощью аэрографа JAS 1136, снабженного воздушным компрессором Fongda AS-06 при температуре подложки 60°C. Суспензию оксида графена при концентрации в воде 5 мг/мл непосредственно перед нанесением разбавляли в соотношении 1:1 этиловым спиртом и затем диспергировали ультразвуком в течение 10 мин при мощности 150 Вт.

Облучение пленок из нанолитов ОГ производили в вакууме ( $10^{-5}$  Па) светом резонансной криптоновой лампы КсР-2А, излучающей монохроматическое излучение с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. Интенсивность лампы в линии с максимумом при 123.6 нм, которую контролировали «солнечно-слепым» фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт-Петербург), составляла  $8 \cdot 10^{14}$  квант/(см<sup>2</sup>·с) или 1.3 мВт/см<sup>2</sup>.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K<sub>α</sub>-излучение мощностью 450 Вт. Область анализа составляла 300x700 мкм<sup>2</sup>.

Удельное сопротивление пленки ОГ до и после ВУФ облучения измеряли стандартным четырехточечным методом.

Поверхностные энергетические характеристики образцов определяли методом краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания по воде и глицерину для исследуемых образцов измеряли при комнатной температуре с помощью оптического прибора OCA 20 производства компании Data Physics Instruments GmbH.

### Результаты и их обсуждение

Нормированные по пиковой интенсивности спектры С1s для исследованных образцов представлены на рис. 1. Линия С1s исходного образца состоит из 2-х четко выраженных пиков и затянутого плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков. Пик 1 обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только атомы углерода (С-С). Это пик графеновых кластеров, которые присутствуют

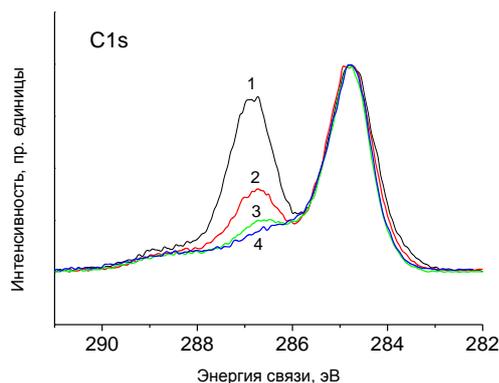


Рис. 1. C1s РФС высокого разрешения образцов, нормированных на пиковую интенсивность. Кривая 1 – исходный образец, кривые 2, 3, 4 – образцы, облученные в течение 60, 120 и 420 мин соответственно

в оксиде графена. Пик 2, приписывают атомам углерода, имеющим одну одинарную связь с атомом кислорода (C-O). Пик 3 связывают с атомами углерода, имеющими двойную связь с атомом кислорода (C=O). Видно, что в результате облучения уменьшается в основном интенсивность пика 2 (C-O). Более точную информацию об изменении интенсивностей отдельных пиков можно получить путем разложения спектра на компоненты. Обычно для описания формы фотоэлектронных пиков используют смешанные гаусс-лоренцевые функции. Однако для пика 1, особенно после длительного облучения, симметричные гаусс-лоренцевые функции дают неудовлетворительное описание. Связано это с тем, что фото-эмиссия с графеновых кластеров сопровождается релаксационными процессами с участием электронов проводимости, что приводит к асимметрии фотоэлектронного пика со стороны больших энергий связи. Для учета асимметрии пика 1 мы использовали гибридную функцию Доньяч-Сунжича (Doniach-Sunjić) зависимости интенсивности линии от энергии, содержащую переменную величину  $\alpha$  – параметр асимметрии. Показано, что значение параметра  $\alpha$  растет с увеличением времени экспозиции. На рис. 2 представлены результаты разложения пика C1s с учетом асимметрии. Как видно из рис. 2, интенсивность пика C-C растет, а интенсивность пика C-O падает приблизительно в 3 раза с увеличением дозы облучения.

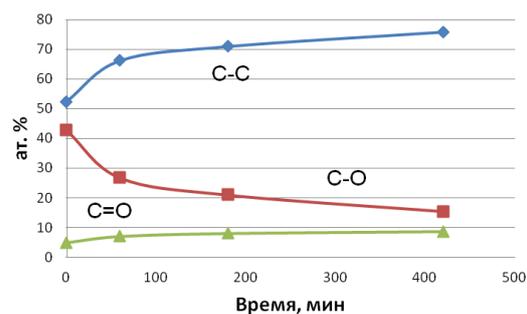


Рис. 2. Зависимости атомных концентраций отдельных групп в спектре C1s пленки оксида графена от дозы облучения

Интенсивность пика 3 практически не меняется. Прямые измерения проводимости показали, что с увеличением времени облучения проводимость возрастает до заметной величины 0.15-0.6 Сименс/м, которая соответствует проводимости органических полупроводников. Величина поверхностной энергии в целом падает с увеличением степени фотолитиза. При этом падение общей поверхностной энергии связано в основном с резким падением ее полярной составляющей, тогда как величина дисперсионной составляющей заметно возрастает.

### Заключение

Под действием монохроматического излучения с длиной волны 123.6 нм в вакууме происходит частичное восстановление пленки оксида графена в основном за счет отрыва полярных групп C-O, в которых углерод связан с одним атомом кислорода. Облучение приводит к появлению заметной проводимости при достаточно высоких дозах облучения в диапазоне 0.1-0.6 Сименс/см, отвечающей органическим полупроводникам. Уменьшение концентрации полярных групп приводит также к симбатному уменьшению поверхностной энергии пленки оксида графена

Данная работа была частично выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-00069а.

### Список литературы

1. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906-3924.
2. Tu Yudi, Nakamoto H., Ichii T., Utsunomiya T., Khatri O., Sugimura H. // *Carbon.* 2016. V. 119. P. 82-90.
3. Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // *Химия высоких энергий.* 2012. Т. 46. С. 1-5.

## PHOTOLYSIS OF GRAPHENE OXIDE FILMS BY MONOCHROMATIC VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION.

Victor N. Vasilets<sup>1)</sup>, Yuri M. Shulga<sup>2,3)</sup>, Sergey A. Baskakov<sup>2)</sup>, Gennady N. Savenkov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics RAS,  
142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia, vnvasilets@yandex.ru

<sup>2)</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

<sup>3)</sup>National Research Technological University «MISIS», 119049 Moscow, Russia

Photolysis of graphene oxide films was carried out by monochromatic vacuum ultraviolet (VUV) radiation (wavelength 123.6 nm). Chemical composition, conductivity and surface energy was characterized by XPS, four points conductivity method and contact angle measurements depending on VUV dosage. Photo reduction and significant increase of conductivity was observed as a result of VUV irradiation. Reduction of surface concentration of oxygen containing polar groups result in the decrease of surface energy.

## СВЕЧЕНИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ В ИК-ДИАПАЗОНЕ: ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОТ ДИСЛОКАЦИЙ И НАНОКРИСТАЛЛОВ $A^3B^5$

Л.А. Власукова<sup>1)</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>2)</sup>, И.Н. Пархоменко<sup>1)</sup>, О.В. Мильчанин<sup>2)</sup>,  
E. Wendler<sup>3)</sup>, А.В. Мудрый<sup>4)</sup>, В. Д. Живулько<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarovf@bsu.by

<sup>3)</sup>Friedrich-Schiller-Universität Jena,

Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany, elke.wendler@uni-jena.de

<sup>4)</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, mudryi@ifftp.bas-net.by

Исследована фотолюминесценция и микроструктура монокристаллического кремния, имплантированного ионами III и V групп Периодической системы. Показано, что в результате имплантации ионов  $BF_2^{2+}$  и последующего отжига при 900 – 1000°C в кремнии формируются слои дислокационных петель. Это приводит к увеличению интенсивности краевой люминесценции кремния и появлению дополнительной эмиссии в ближнем ИК-диапазоне с максимумом при 0.99 эВ, соответствующим положению пика дислокационной люминесценции D4. Для образцов Si с нанокристаллами InAs, сформированными «горячей» высокодозной имплантацией ионов (As + In) с последующим отжигом при 1050°C, наблюдается широкая полоса люминесценции в области 0.78 – 1.03 эВ. Отжиг при 950°C приводит к формированию ячеистой дислокационной структуры в результате релаксации напряжений на нанокристаллах InAs с проращением дислокаций в кремниевую матрицу. Для образцов с ячеистой структурой наблюдается характерный спектр с интенсивными узкими полосами при 0.807 и 0.873 эВ, совпадающими с положением дислокационных пиков D1 и D2.

### Введение

Для монокристаллического кремния с высокой плотностью дислокаций характерно наличие в спектре фотолюминесценции дислокационных пиков D1 (0.807 эВ), D2 (0.873 эВ), D3 (0.935 эВ) и D4 (0.997 эВ) [1]. Представляется перспективным использование эффекта дислокационной люминесценции (ДЛ) в области 0.77–0.88 эВ для модификации излучательных свойств Si. Спектральный диапазон ДЛ совпадает с окном наибольшей прозрачности волоконной оптики (для него созданы волноводы, фотоприемники и модуляторы) и находится в области прозрачности кремния. Для кремниевых светодиодов с намеренно введенными дислокациями в этом спектральном диапазоне наблюдалась электролюминесценция при комнатной [2] и криогенных температурах [3].

В данной работе представлены результаты исследований свечения в ИК-диапазоне кристаллического Si, имплантированного ионами III и V групп Периодической системы, а также микроструктуры имплантированных слоев.

### Эксперимент

Исследовано два набора образцов  $1 \times 1 \text{ см}^2$ , вырезанных из пластин м/к Si:

- образцы, имплантированные ионами  $BF_2^{2+}$  (30 кэВ) или As (80 кэВ) дозами  $\leq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; режимы пост-имплантационного отжига в диапазоне 600–1000°C варьировались от быстрого термического отжига (БТО) в течение 30 с до трехступенчатого отжига общей длительностью свыше 90 минут; образцы из данного набора входят в группу I;
- образцы, имплантированные последовательно ионами  $As^+$  (170 кэВ,  $3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и  $In^+$  (250 кэВ,  $2.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при 500°C; отжиг при 950 и 1050 °C в

режиме БТО в течение 3 минут; эти образцы входят в группу II.

Все отжиги проводились в атмосфере аргона.

Микроструктура имплантированных слоев изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии «plan-view» на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в области (0.7 - 2) эВ записывались при температурах 4.2 К, 78 К и комнатной с использованием решеточного монохроматора с фокусным расстоянием 0.6 м и охлаждаемого InGaAs детектора при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ ).

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана микроструктура образцов после имплантации максимальной дозой ионов  $BF_2^{2+}$  и отжигов. После трехступенчатого отжига формируется плотный слой замкнутых крупных (до 380 нм) дислокационных петель неправильной формы, с которыми соседствуют более мелкие петли ( $\approx 45 \text{ нм}$ ). Рассчитанная из рисунка средняя плотность дефектов составляет  $\approx 4.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , площадь под дефектами (она характеризует долю объема кристалла, занимаемую дефектами)  $\approx 50 \%$  от общей площади изображения. Одноступенчатый отжиг также приводит к формированию слоя плотно упакованных дислокационных петель размером менее 250 нм. Следует отметить наличие большого количества мелких ( $\leq 17 \text{ нм}$ ) круглых петель. Рассчитанная из рисунка средняя плотность дефектов составляет  $\approx 7.4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , занимаемая ими площадь превышает 70 % от площади изображения. Слои кремния прозрачны для электронного пучка с энергией 200 кэВ, если их толщина не превышает 150 - 200 нм. Следова-

тельно, сетки дислокационных петель, обнаруженные в образцах, легированных бором, залегают довольно близко к поверхности.

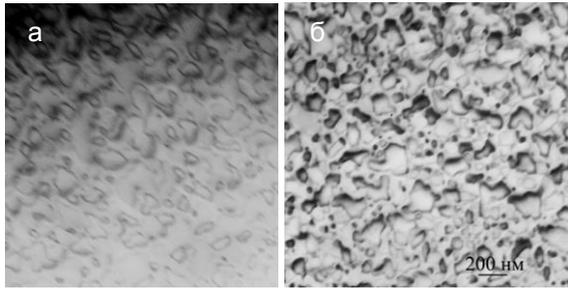


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии слоев дислокационных петель в имплантированных ионами  $\text{BF}_2^{2+}$  образцах Si <111> после отжига: 600°C, 60 мин + 900°C, 30 мин + 1000°C, 30 с (а) и 900°C, 30 мин (б)

Микроструктура образцов после имплантации максимальной дозой ионов  $\text{As}^+$  и отжигов показана на рисунке 2.

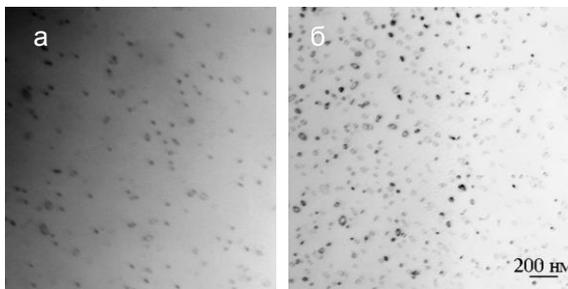


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии вторичных радиационных дефектов в Si<111> после имплантации  $\text{As}^+$  (80 кэВ,  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и отжига: а - 600°C, 60 мин + 900°C, 30 мин + 1000°C, 30 с и б - 900°C, 30 мин

Отжиг образцов с мышьяком приводит к формированию мелких дислокационных петель правильной формы размером 15-45 нм. Плотность дефектов варьирует в диапазоне  $(2.0-8.3) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  в зависимости от режима отжига, занимаемая ими доля площади изображений не превышает 10%. Существенным отличием структуры образцов с внедренным мышьяком является отсутствие дислокационных сеток или их фрагментов для всех опробованных режимов ионной имплантации и термообработки.

На рисунке 3 представлены спектры ФЛ образцов группы I после отжигов. В случае имплантации ионами  $\text{BF}_2^{2+}$  в спектре отожженных образцов доминирует интенсивная полоса в области 0.9-1.05 эВ с максимумом при 0.99 эВ, положение которого совпадает с дислокационным пиком D4, а также проявляются линии краевой люминесценции кремния при ~1.09 и 1.15 эВ. В спектрах, снятых при температуре жидкого гелия, интенсивность полосы при 0.99 эВ одинакова для образцов после длительного и комбинированного отжига. Однако краевая люминесценция более интенсивна для образца после одноступенчатого отжига. С повышением температуры регистрации спектров до 78 К интенсивность дислокационной полосы растет со сдвигом максимума к 0.97 эВ,

однако, интенсивность краевой люминесценции снижается. Спектр бор-содержащих отожженных образцов, снятый при комнатной температуре, был бесструктурным. В спектрах ФЛ отожженных образцов с мышьяком наряду с интенсивной линией краевой люминесценции при 1.1 эВ наблюдается полоса малой интенсивности при 1.05 эВ, которую можно приписать рекомбинации связанных экситонов на поперечных оптических фононах (пик  $\text{P}^{\text{T}0}$ ) [4]. Полоса при 0.99 эВ в спектрах не наблюдается.

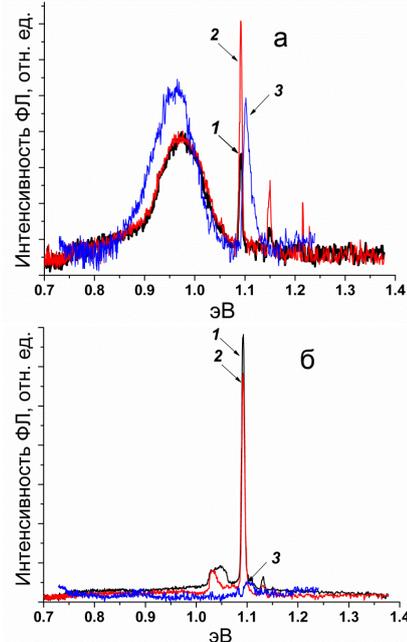


Рис. 3. Снятые при 4.2 К (1, 2) и при 78 К (3) спектры ФЛ Si<111> после имплантации ионами  $\text{BF}_2^{2+}$  (30 кэВ,  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) (а) и  $\text{As}^+$  (80 кэВ,  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) (б). 1 – отжиг (600°C, 60 мин + 900°C, 30 мин + 1000°C, 30 с); 2, 3 - (900°C, 30 мин)

Структура образцов группы II детально описана в [5]. После отжига в имплантированных слоях формируются нанопреципитаты, методами комбинационного рассеяния света и ПЭМ идентифицированные как нанокристаллы InAs. Распределение преципитатов по размерам носит бимодальный характер: крупные включения от 20 до 100 нм и мелкие кластеры (2-5) нм.

Спектры ФЛ образцов группы II после отжига приведены на рисунке 4. Для образца после отжига при 950°C наблюдается характерный спектр ДЛ с интенсивными узкими полосами при 0.807 и 0.873 эВ, соответствующими положению линий D1 и D2, и пики краевой эмиссии кремния при 1.1 и 1.15 эВ. При повышении температуры отжига до 1050°C спектр трансформируется в широкую полосу 0.85-1.0 эВ, на высокоэнергетическом крыле которой наблюдаются пики краевой эмиссии. Полосу можно представить как суперпозицию полос с максимумами при ~0.93 и ~0.99 эВ, совпадающими с положением дислокационных пиков D3 и D4.

Рисунок 5 иллюстрирует различия в структуре после отжига при 950 и 1050 °C. В образце, отожженном при 950 °C, наблюдаются связанные с крупными преципитатами отдельные дислока-

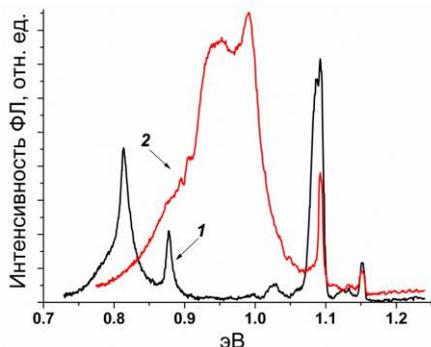


Рис. 4. Снятые при 4.2 К спектры ФЛ образцов Si <100>, имплантированных As (170 кэВ,  $3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In (250 кэВ,  $2.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при 500 °С и прошедших отжиг при 950°С (1) и 1050°С (2) в течение 3 минут

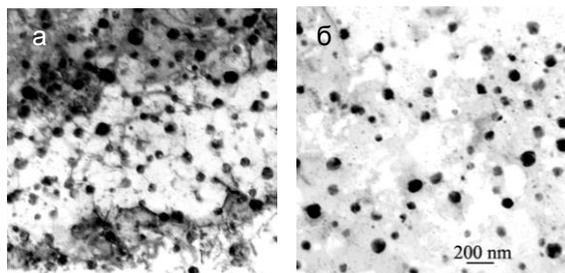


Рис. 5. Дислокации и нанокристаллы InAs в образцах группы II после отжига при 950°С (а) и 1050°С (б). Режимы имплантации указаны на рис. 4

ции и цепочки преципитатов, соединенные линиями дислокаций и образующие фрагменты ячеистой структуры (рис. 5а). Появление ячеистой структуры, вероятно, связано с релаксацией напряжений, возникающих при формировании крупных преципитатов InAs в матрице кремния. Если плотность крупных преципитатов в матрице высока, образующиеся дислокации в условиях высокой температуры, могут взаимодействовать с образованием скоплений типа ячеистых сеток, как в нашем эксперименте для образца после отжига при 950°С. О генерации дислокаций кислородными преципитатами в кристаллах Si сообщается в

работе [6], в которой наблюдалось свечение, связанное с этими дефектами. Спектр свечения в зависимости от режима термообработки видоизменялся от широкой полосы в интервале энергий 0.75 – 0.9 эВ до типичного спектра ДЛ. Повышение температуры отжига приводит к дальнейшей трансформации системы дефектов, начинается отжиг дислокаций, образовавшихся при более низких температурах. Для образца после отжига при 1050°С фрагменты ячеистых сеток с вкрапленными преципитатами уже не характерны, наблюдаются только отдельные дислокации, связанные с крупными преципитатами. Соответственно в спектре ФЛ этого образца исчезают пики D1 и D2, и появляется интенсивная широкая полоса в области более высоких энергий, которую можно представить в виде суперпозиции двух полос D3 и D4, также связанных с дислокациями. Стоит упомянуть, что при анализе темнопольных ПЭМ-изображений слоев с нанокристаллами InAs обнаружен эффект свечения границ преципитатов [5], более выраженный в образцах после отжига 1050°С. Эффект, скорее всего, связан с сетками дислокаций несоответствия вокруг отдельных преципитатов, генерируемыми при релаксации механических напряжений на границах InAs/Si. Можно предположить, что эти локальные сетки несоответствия вокруг InAs преципитатов также вносят свой вклад в свечение имплантированных кремниевых слоев.

### Список литературы

1. Дроздов Н.А., Патрин А.А., Ткачев В.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. С. 651–653.
2. Kveder V., Badyevich M., Schröter W. et al. // Physica Status Solidi A. 2005. V. 202. P. 901-910.
3. Sobolev N.A., Aruev P.N., Kalyadin A.E. et al. // Solid State Phenomena. 2014. V. 205-206. P. 305-310.
4. Sun J.M., Dekorsy T., Skorupa W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 3885-3887.
5. Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O. et al. // Materials Science and Engineering B. 2013. V. 178. P. 1169-1177.
6. Терещенко А.Н. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Черноголовка, 2011.

## IR-EMISSION OF ION-IMPLANTED SILICON: LUMINESCENCE FROM DISLOCATIONS AND A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> NANOCRYSTALS

L. Vlasukova<sup>1</sup>), F. Komarov<sup>2</sup>), I. Parkhomenko<sup>1</sup>), O. Milchanin<sup>2</sup>), E. Wendler<sup>3</sup>), A. Mudryi<sup>4</sup>), V. Zhivulko<sup>4</sup>)

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, vlasukova@bsu.by

<sup>2</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovf@bsu.by

<sup>3</sup>Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1 Max-Wien-Platz, D-07743 Jena, Germany, elke.wendler@uni-jena.de

<sup>4</sup>Scientific and Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, 17 P. Brovki str., 220072 Minsk, Belarus, mudryi@ifftp.bas-net.by

We have reported results on photoluminescence and microstructure of crystalline Si implanted with ions of III and V Group of Periodic Table. It is found the formation of dense layers of dislocation loops in Si implanted with BF<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions and annealed at 900 – 1000 °C. That results in an increased intensity of Si edge luminescence and an appearance of additional emission in near-IR range with maximum at 0.99 eV. The maximum position coincides to the energy of so-called D4 line of dislocation-related luminescence. A broad band of 0.78 – 1.03 эВ is observed in PL spectra of Si with InAs nanocrystals formed by “hot” high-fluence implantation of (As + In) followed by annealing at 1050 °C. Annealing at 950 °C leads to the formation of cellular dislocation structure due to a strain relaxation at InAs nanocrystals accompanied by a propagation of dislocations into Si matrix. Characteristic PL spectrum with peaks at 0.807 and 0.873 eV is observed for the samples of cellular structure. These peaks position coincides with the location of dislocation-related peaks D1 and D2.

## ТЕНЗОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Г.П. Гайдар

Институт ядерных исследований НАН Украины,  
пр. Науки 47, 03680 Киев, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua

Представлены экспериментальные данные по измерению тензосопротивления и тензо-холл-эффекта трансмутационно легированных кристаллов n-Si в исходном состоянии (т.е. после стандартного технологического отжига) и после высокотемпературного отжига (при  $T_{отж.} = 1200$  °С в течение  $t = 2$  ч) при разных скоростях охлаждения от температуры отжига до комнатной ( $v_{охл.} = 1$  и  $15$  °С/мин). В результате проведенных экспериментов обнаружено, что при охлаждении трансмутационно легированных кристаллов n-Si со скоростью  $15$  °С/мин вследствие образования глубоких уровней, чувствительных к величине одноосного механического напряжения, возникает эффект отрицательного тензосопротивления.

### Введение

В настоящее время необходимость поиска новых технологических процессов получения полупроводниковых материалов повышенного качества вызвана ускоренным развитием микроэлектроники и силовой полупроводниковой техники, которое сопровождается все возрастающим ужесточением требований к качеству их элементной базы. В особенности это касается монокристаллического кремния, который был и остается основным материалом для производства полупроводниковых приборов и устройств [1]. При создании приборов твердотельной электроники одним из наиболее важных технологических приемов является легирование кремния необходимыми примесями до заданных значений концентраций. Однако, учитывая современные тенденции к увеличению диаметра и длины монокристаллов, обеспечивать на основе традиционных металлургических методов легирования постоянно возрастающие требования к качеству материала становится все сложнее. В связи с этим представляет интерес использование материала, легированного методом ядерной трансмутации при облучении кремния потоком тепловых (медленных) нейтронов [2].

Естественный Si представляет собой смесь трех изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92.18 %),  $^{29}\text{Si}$  (4.70 %) и  $^{30}\text{Si}$  (3.12 %). При облучении Si медленными нейтронами ядра этих изотопов, поглощая нейтроны и испуская  $\gamma$ -кванты, превращаются, соответственно, в изотопы  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и  $^{31}\text{Si}$ . Изотоп  $^{31}\text{Si}$  нестабилен и распадается с периодом полураспада 2.6 ч, превращаясь в стабильный изотоп фосфора ( $^{31}\text{P}$ ). При однородном нейтронном потоке с учетом того, что при заданной плотности потока нейтронов концентрация примеси фосфора определяется временем экспозиции, можно добиться высокой точности легирования [3]. Однородность распределения концентраций фосфора и, соответственно, удельного сопротивления  $\rho$  по объему кристалла зависит от распределения концентрации остаточных (после выращивания кристаллов) примесей в кремнии. Измерения распределений  $\rho$  вдоль оси и радиуса слитков показывают, что неоднородность  $\rho$  по слитку при трансмутационном легировании составляет  $\pm 3$  %, что значительно превышает аналогичную величину для Si, выращенного из расплава [4].

При получении трансмутационно легированного (ТЛ) материала обязательной стадией процесса является стандартный технологический отжиг кристаллов после облучения (при  $800$  °С в течение  $1.5 - 2$  ч). ТЛ кристаллы n-Si, прошедшие только технологический отжиг, характеризуются при прочих равных условиях более низкими значениями как тензотермоэдс (измеряемой в области электрон-фононного увлечения), так и параметра анизотропии термоэдс увлечения по сравнению с обычными кристаллами n-Si, легированными примесью фосфора через расплав. Полученный эффект обусловлен тем, что остаточные дефекты, не устранимые из объема ТЛ кристаллов Si посредством технологического отжига, вносят существенные коррективы в эффекты, протекающие в электронной подсистеме с участием длинноволновых фононов [5]. Однако высокотемпературный (ВТ) отжиг при  $1200$  °С приводит в ТЛ кристаллах n-Si к увеличению тензотермоэдс, что сопровождается 30 - 40 % возрастанием параметра анизотропии термоэдс увлечения по сравнению с обычными кристаллами [6]. Причем принципиальные различия в способе выращивания и легирования обычных и ТЛ кристаллов не позволяют получить легированный из расплава Si со столь высокими значениями термоэлектрических параметров, которые можно достичь на ТЛ Si, подвергая его ВТ обработке.

Представлялось важным выяснить зависимость тензосопротивления ТЛ кристаллов n-Si от термических обработок, широко применяемых в исследовательской работе с полупроводниками и при создании приборов на их основе. С этой целью изучалось влияние ВТ отжига и разных режимов охлаждения на тензосопротивление ТЛ кристаллов кремния после стандартного технологического отжига.

### Основная часть

Присутствие в ТЛ кристаллах n-Si глубоких донорных уровней обуславливает наличие некоторых особенностей в зависимостях тензосопротивления от величины одноосного механического напряжения  $X$ . Анализируя результаты, полученные в [6, 7] на обычных и ТЛ кристаллах Si, можно сделать вывод, что характерные для ТЛ кристаллов особенности тензосопротивления, такие как отсутствие полного насыщения  $\rho(X)$  при больших одноосных механических напряжениях

сжатия, непосредственно связаны с отсутствием полного "истощения" примесных центров в области 77 - 150 К и некоторой зависимостью от упругой деформации энергетического зазора между донорными уровнями и дном зоны проводимости.

Однако в [6, 8], где изучалось влияние ВТ отжига и условий охлаждения на тензосопротивление и эффект Холла ТЛ кристаллов Si, в исходном состоянии исследуемых образцов глубокие донорные уровни ни при измерениях  $n_0 = n_0(1/T)$ , ни при измерениях удельного сопротивления от одноосного механического напряжения  $X$  не проявились. По незначительным отступлениям от насыщения эффекта тензосопротивления (в области больших механических напряжений) их присутствие обнаруживалось лишь в объеме кристаллов, охлаждавшихся со скоростью 15 °С/мин после двухчасового их отжига при 1200 °С.

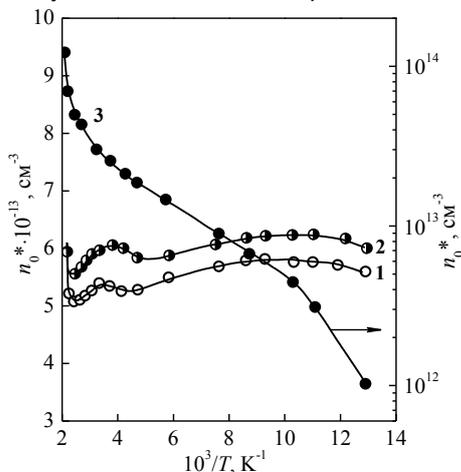


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации электронов  $n_0^* = 1/eRc = f(10^3/T)$  (с точностью до холл-фактора) для исходного (1) и подвергнутого термообработке (2, 3) ТЛ n-Si.  $T_{отж} = 1200$  °С,  $t = 2$  ч. Скорость охлаждения от температуры отжига  $v_{охл}$ , °С/мин: 2 – 1; 3 – 15

Предположение о том, что аналогичная термообработка (ВТ отжиг с последующим охлаждением со скоростью 15 °С/мин) может привести к повышенной концентрации глубоких центров в тех ТЛ кристаллах, в которых их следы проявляются уже в исходном состоянии (т.е. после стандартного технологического отжига), как видно из рис. 1, подтвердил эксперимент. Возникли предположения для изучения влияния этих уровней на эффект тензосопротивления при таких необычных условиях, когда глубина их залегания в кристалле, находящемся под одноосной нагрузкой ( $\vec{X} // \vec{J} // [001]$ , где  $\vec{J}$  – ток), не может оставаться постоянной.

Для измерений был использован ТЛ n-Si, характеризовавшийся в исходном состоянии (после стандартного технологического отжига) следующими основными параметрами:  $n_{0_{TK}} \approx N_D \approx 5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_{TK} = 21600 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . После выведения кристаллографической ориентации из этого слитка были вырезаны три группы

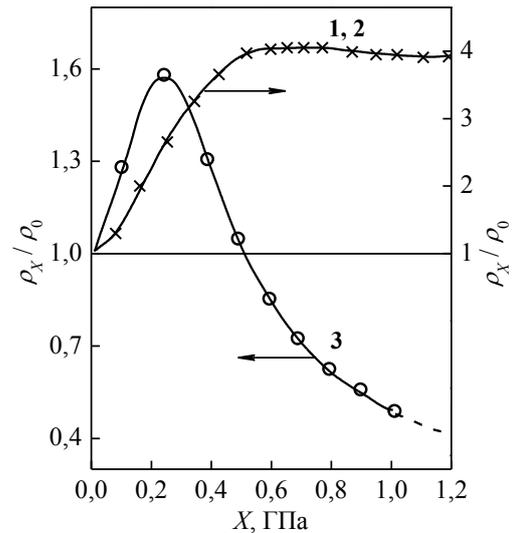


Рис. 2. Зависимости тензосопротивления  $\rho_x/\rho_0$  от одноосного механического напряжения  $\vec{X} // \vec{J} // [001]$  для ТЛ n-Si: 1 (x) – в исходном состоянии; после ВТ отжига ( $T_{отж} = 1200$  °С,  $t = 2$  ч) при разных скоростях охлаждения  $v_{охл}$ , °С/мин: 2 (сплошная линия) – 1; 3 – 15

образцов. На одной из этих групп были измерены зависимости  $n_0 = n_0(T)$  и  $\rho_x/\rho_0 = f(X)$  в исходном состоянии. Две другие группы подвергались одинаковому ВТ отжигу ( $T_{отж} = 1200$  °С; 2 ч), однако охлаждались от  $T_{отж}$  с разными скоростями:  $v_{охл} = 1$  и 15 °С/мин.

Характерно, что разные скорости охлаждения (после одного и того же отжига) совершенно поразному сказывались на изменениях зависимостей  $n_0^* = f(10^3/T)$ , о чем свидетельствуют данные рис. 1.

Еще более интересными представляются изменения тензосопротивления, к которым приводит тот же ВТ отжиг ТЛ кристаллов, и, в особенности, скорости их охлаждения после отжига. Это видно из сравнения кривых 1, 2 (совпадающих между собой) с кривой 3 (рис. 2). Кривые 3' и 3'' (рис. 3) представляют изменения холловской подвижности и концентрации носителей заряда в зоне проводимости в зависимости от одноосного механического напряжения  $X$ .

Наличие максимума на кривой 3 (рис. 2), а также кривые 3' и 3'' (рис. 3) свидетельствуют о том, что ответственными за формирование тензосопротивления, изображаемого кривой 3, являются два "встречных" механизма изменения удельного сопротивления  $\rho$  под влиянием  $X$ . Один из этих механизмов, представленный типичным перераспределением носителей заряда между минимумами с ростом  $X$ , приводит к уменьшению подвижности носителей вдоль направления тока  $\vec{J} // \vec{X} // [001]$  (кривая 3', рис. 3), а второй – обеспечивает возрастание общей концентрации носителей заряда в зоне проводимости (кривая 3'', рис. 3) за счет уменьшения глубины залегания примесных уровней при упругом деформировании кристалла вдоль направления  $[001]$ .

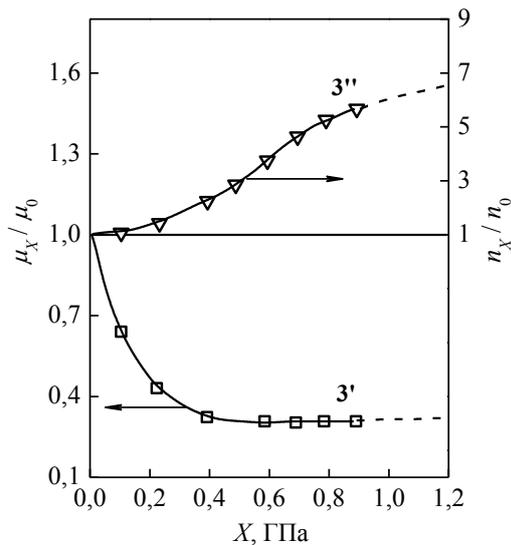


Рис. 3. Зависимости подвижности  $\mu_x/\mu_0$  электронов в направлении тока (3') и их концентрации  $n_x/n_0$  (тензо-холл-эффекта) (3'') от одноосного механического напряжения  $\vec{X} // \vec{J} // [001]$  для ТЛ n-Si после отжига ( $T_{отж} = 1200$  °С,  $t = 2$  ч) при  $v_{охл} = 15$  °С/мин.

Последний из эффектов в исследованном ТЛ n-Si настолько сильно выражен, что в области значений  $X > 0,5$  ГПа эффект тензосопротивления (в отличие от привычного возрастания  $\rho$  с  $X$ ) становится отрицательным, так как в этом случае  $\Delta\rho_x/\rho_0 = \rho_x/\rho_0 - 1 < 0$ , что практически никогда не реализуется, по крайней мере, на кристаллах Si, слабо легированных типичными примесями через расплав.

Таким образом, показано, что ТЛ кристаллы n-Si, температурные зависимости эффекта Холла которых выявляют следы глубоких центров, характеризуются исключительно высокой чувствительностью к условиям охлаждения после ВТ отжига, что находит очень сильное проявление

при измерениях эффекта тензосопротивления (вплоть до изменения его знака) даже в тех случаях, когда эти измерения производятся при обычных условиях ( $X < 0,7$  ГПа и  $T = 77$  К).

### Заключение

В результате проведенных экспериментов установлено, что глубокие уровни, образующиеся при охлаждении от  $T_{отж} = 1200$  °С со скоростью 15 °С/мин, настолько чувствительны к величине одноосного механического напряжения, что из-за их проявления возникает при определенных условиях в ТЛ кристаллах n-Si (прошедших указанную термообработку) эффект отрицательного тензосопротивления.

### Список литературы

1. Курносов А.И. Материали для напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. М.: Вища школа, 1980. 450 с.
2. Haas W.E., Schnöller M.S. // Journal of Electronic Materials. 1976. V. 5. № 1. P. 57-68.
3. Баранский П.И., Бугай А.А., Гирий В.А., Фалькевич Э.С., Шаховцов В.И. Трансмутационное легирование кремния: получение, физические свойства, применение. К.: Институт физики АН УССР, 1984. 60 с. (Препринт № 28).
4. Смирнов Л.С., Соловьев С.П., Стась В.Ф., Харченко В.А. Легирование полупроводников методами ядерных реакций. Новосибирск: Наука, 1981. 182 с.
5. Баранский П.И., Гайдар Г.П. // Термоэлектрика. 2012. № 1. С. 5-12.
6. Гайдар Г.П. // Тезисы 11-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". 23-25 сентября 2015 г., Минск, Беларусь. С. 207-209.
7. Гайдар Г.П., Гирий В.А., Ермаков В.Н., Шаховцов В.И. // ФТП. 1986. Т. 20. № 6. С. 1107-1109.
8. Гайдар Г.П., Баранский П.И. // Тезисы 11-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". 23-25 сентября 2015 г., Минск, Беларусь. С. 210-212.

## TENSORESISTANCE OF TRANSMUTATION DOPED SILICON CRYSTALS

G.P. Gaidar

Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,  
47 Nauky ave., 03680 Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The experimental data on the measurement of tensorsistance and tenso-Hall-effect of the transmutation doped n-Si crystals in the initial state (i.e., after a standard annealing process) and after high-temperature annealing at different cooling rates from the annealing temperature to the room temperature have been presented. The samples in the initial state were characterized by the following parameters:  $n_0$  (77 K)  $\approx N_p \approx 5.6 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  (77 K) = 21600 cm<sup>2</sup>/V.s. Three groups of samples were cut from the ingot after obtaining crystallographic orientation in the direction [001] with an accuracy no worse than 15'. In the initial state the dependences  $n_0 = n_0(T)$  and  $\rho_x/\rho_0 = f(X)$  were measured on one of these groups. Two other groups of samples were subjected to the same high-temperature annealing ( $T_{ann} = 1200$  °С during 2 h), but were cooled from the annealing temperature with the different rates ( $v_{cl} = 1$  and 15 °С/min). As a result of the carried out experiments it was found that under cooling of the transmutation-doped n-Si crystals with the rate of 15 °С/min due to the formation of deep levels, which are sensitive to the value of uniaxial mechanical stress, the effect of negative tensorsistance appears.

## МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ КОБАЛЬТА

В.И. Головчук<sup>1)</sup>, А.И. Гумаров<sup>2, 3)</sup>, Ю.А. Бумай<sup>4)</sup>, М.Г. Лукашевич<sup>1)</sup>,  
В.Б. Оджаев<sup>1)</sup>, А.А. Харченко<sup>1)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>2, 3)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by)

<sup>2)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, [amir@gumarov.ru](mailto:amir@gumarov.ru)

<sup>3)</sup> Казанский физико-технический институт,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

<sup>4)</sup> Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, [yuabumai@bntu.by](mailto:yuabumai@bntu.by)

Представлены оптические спектры пропускания и отражения монокристаллических пластинок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами Co<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз (0.5-1.5)·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. В имплантированных образцах наблюдаются три полосы поглощения:  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм, которые сдвигаются в длинноволновую область с увеличением дозы имплантации. Коэффициент отражения при регистрации с имплантированной стороны пластинки ZnO монотонно возрастает с увеличением дозы. При регистрации спектров отражение с обратной (не имплантированной стороны) на краю оптического пропускания регистрируется скачок отражения. Эволюция оптических свойств пластинок ZnO с ростом дозы имплантации обсуждается в рамках модели формирования в облученном слое ZnO твердого раствора замещения ионов внедренной примеси и наноразмерных включений металлического кобальта.

### Введение

Оксид цинка, легированный ионами 3d-группы, является одним из перспективных материалов для создания полупроводников с магнитным упорядочением при комнатной температуре [1]. Синтез таких материалов открывает широкие перспективы создания новых приборов на основе магнитооптических эффектов, так как их спиновым состоянием можно управлять поляризованным электромагнитным излучением. В данной работе представлены результаты изучения оптических характеристик (пропускание и отражение) оксида цинка, имплантированного ионами кобальта, в которых ранее наблюдался переход диэлектрик-металл с магнитным упорядочением при комнатной температуре [2].

### Методика эксперимента

Монокристаллические пластинки ZnO (Crystec, Германия) с ориентацией плоскости перпендикулярно оси [0001] были имплантированы ионами Co<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз (0.5 – 1.5)·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> при плотности тока 4 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась при комнатной температуре в вакууме 10<sup>-5</sup> Па на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Расчет проецированного пробега для 40 кэВ ионов Co<sup>+</sup> в матрице ZnO был выполнен по программе SRIM – 2008 [3] и составил величину R<sub>p</sub> ≈ 20 нм. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения измерялись на спектрометре PROSCAN MC-122 в диапазоне длин волн 200-1000 нм при комнатной температуре в геометрии нормального падения света как на имплантированную, так и на обратную (не имплантированную) сторону пластинки ZnO.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры пропускания как исходной пластинки ZnO (кривая 1), так и подобных пластинок, имплантированных ионами кобальта с разными дозами (кривые 2, 3, 4). Хоро-

шо видно, что имплантация приводит к существенному уменьшению величины пропускания с ростом дозы имплантации. При этом, величина и край оптического пропускания не зависят от стороны падения свет, т.е. при регистрации спектров с имплантированной и не имплантированной стороны пластинки ZnO.

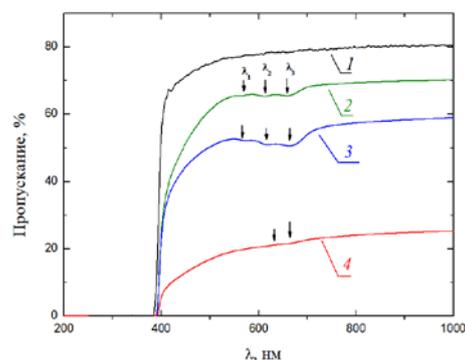


Рис. 1. Спектры пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пластинок ZnO (кривые 2, 3, 4) при разных дозах имплантации ( $D$ , см<sup>-2</sup>): 2 – 0.5·10<sup>17</sup>; 3 – 1.0·10<sup>17</sup> и 4 – 1.5·10<sup>17</sup>, соответственно

Хорошо видно, что имплантация приводит к существенному уменьшению величины пропускания с ростом дозы имплантации. При этом, величина и край оптического пропускания не зависят от стороны падения света. На спектральных зависимостях пропускания света в имплантированных образцах наблюдается три полосы поглощения:  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм (при  $D = 0.5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), положение которых смещается в длинноволновую область спектра с увеличением дозы имплантации. Зависимость коэффициента пропускания на длине волны  $\lambda = 800$  нм, от дозы имплантации показана на рис. 2, а на рис. 3 – дозовая зависимость положения полос поглощения при  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$ .

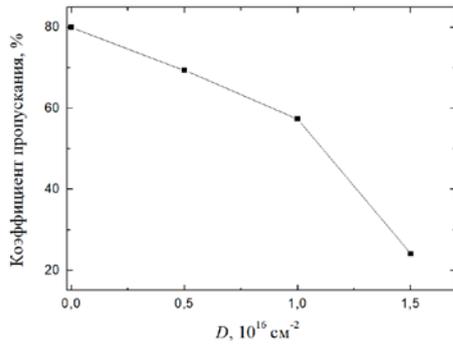


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания ZnO на длине волн  $\lambda=800$  нм от дозы имплантации

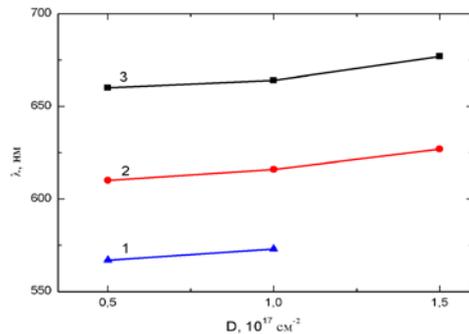


Рис. 3. Зависимость положения полос поглощения при  $\lambda_1(3)$ ,  $\lambda_2(2)$ , и  $\lambda_3(1)$  от дозы имплантации

Полосы поглощения, наблюдаемые при длинах волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$ , неоднократно наблюдались ранее в легированных кобальтом образцах оксида цинка, полученных различными методами [4, 5]. Общепринято считать, что появление этих полос поглощения обусловлено d-d электронными переходами для двухвалентных ионов  $\text{Co}^{2+}$  (конфигурация  $3d^7$ ), находящегося в тетраэдрическом кристаллическом поле в высокоспиновом состоянии ( $S=3/2$ ), т.е. когда они замещают катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в матрице ZnO и связываются с переходами  ${}^4A_2(A) - {}^2A_1(G)$ ,  ${}^4A_2(A) - {}^2T_1(P)$ ,  ${}^4A_2(A) - {}^2E(G)$  [6]. С другой стороны, уменьшение величины пропускания в ионно-имплантированных образцах (рис. 2) мы связываем с появлением разупорядоченного имплантацией дефектного слоя и формированием наноразмерных включений кобальта при максимальной дозе имплантации. Факт формирования в облученном слое сферических по форме наночастиц металлического кобальта с размерами 5-8 нм был подтвержден нами методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [7]. Наблюдаемый сдвиг положения полос  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  в длинноволновую область (рис. 3) с увеличением дозы имплантации может быть связан с дефектностью кристаллической структуры ZnO и/или появлением обменно-связанных пар  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  ионов.

На рис. 4 и 5 показаны спектры отражения, регистрируемые при падении света на имплантиро-

ванную и не имплантированную сторону пластины ZnO, соответственно.

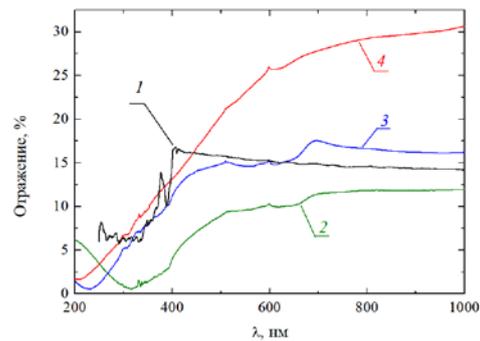


Рис. 4. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной кобальтом пластинки ZnO при падении света на имплантированную сторону. Доза  $D$ ,  $\text{cm}^{-2}$  для кривых: 1 –  $0.5 \cdot 10^{17}$ ; 2 –  $1.0 \cdot 10^{17}$ ; 3 –  $1.5 \cdot 10^{17}$

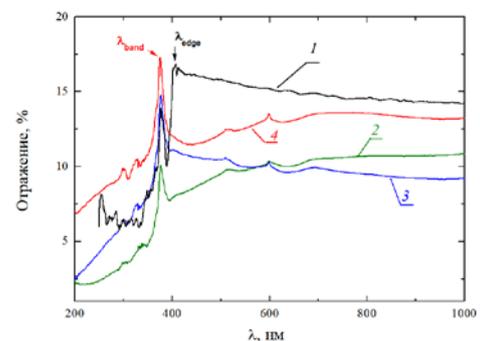


Рис. 5. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной кобальтом пластинки ZnO при падении света на не имплантированную сторону. Здесь  $D$ ,  $\text{cm}^{-2}$  для кривых: 2– $0.5 \cdot 10^{17}$ ; 3 –  $1.0 \cdot 10^{17}$ ; 4 –  $1.5 \cdot 10^{17}$

Как видно, для исходной пластинки ZnO (рис. 4 и 5, кривая 1) с уменьшением длины волны при  $\lambda_{\text{edge}} \approx 400$  нм, т.е. на краю оптического пропускания, происходит скачкообразное падение коэффициента отражения, что связано с понижением вклада в отражение обратной стороны пластинки. Этот скачок, практически, не заметен в образце, имплантированном с максимальной дозой (рис. 4, кривая 4). Последнее указывает на дефектность имплантированного слоя. Однако, при этом, величина отражения, регистрируемого в области прозрачности ZnO при  $\lambda=800$  нм, с имплантированной стороны при максимальной дозе  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  более, чем в два раза больше по сравнению с отражением от исходной пластинки ZnO. Это связано с дополнительным вкладом в величину отражения от наночастиц металлического кобальта, коэффициент отражения которого значительно больше, чем у оксида цинка. Другой пик отражения, наблюдаемый в более коротковолновой области на рис. 4 и 5 при  $\lambda_{\text{band}} = 375$  нм обусловлен особенностями зонной структурой ZnO [4-6] и ниже будет исключен из обсуждения.

Отметим другие особенности в спектральных зависимостях коэффициента отражения, которые наиболее отчетливо проявляются при падении света на неимплантированную сторону (рис. 5). Во-первых, это появление дополнительных полос отражения при  $\lambda = 440, 563$  и  $630$  нм, связанных с

$\text{Co}^{2+}$  ионами, локализованных в узлах решетки. Во-вторых, как мы указали выше, это первоначальный рост, а затем спад коэффициента отражения при длине волны  $\lambda_{\text{edge}} \sim 400$  нм. Наблюдаемый вблизи межзонного поглощения ZnO пик отражения обусловлен как дисперсией комплексного показателя преломления (первоначальный рост), так и резким понижением вклада в общий коэффициент отражения обратной (в данном случае на рис. 5 уже имплантированной) стороны пластинки в коротковолновой области спектра. Высота скачка отражения при  $\lambda_{\text{edge}} \sim 400$  нм в случае падения света на неимплантированную сторону пластинки ZnO также указывает на дефектность кристаллической структуры обратного для данной геометрии измерения имплантированного слоя. Чем больше дефектность (при максимальной дозе), тем менее проявляется данный скачок в спектре отражения.

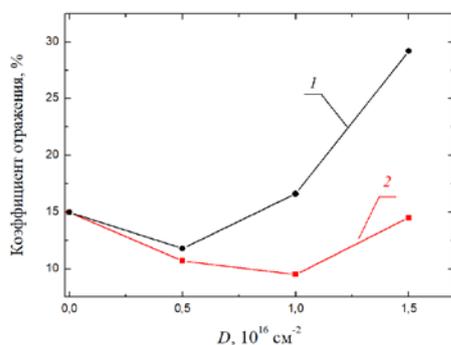


Рис. 6. Зависимости коэффициента отражения пластинки ZnO на длине волны  $\lambda = 800$  нм от дозы имплантации в случае падения света на имплантированную (1) и не имплантированную (2) сторону

Дозовые зависимости коэффициента отражения в области прозрачности оксида цинка при падении света на имплантированную и не имплантированную сторону пластинки ZnO показаны на рис. 6. Можно видеть, что максимальное увеличение коэффициента отражения, указыва-

ющее на факт формирования нановключений кобальта, наблюдается при максимальной дозе имплантации и падении света на имплантированную поверхность пластинки.

### Заключение

Высокодозная имплантация ионов кобальта в монокристаллические пластинки ZnO приводит к уменьшению величины оптического пропускания и модификации отражательной способности пластинок как с имплантированной, так и не имплантированной стороны. Появление в оптических спектрах трех полос поглощения ( $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм), обусловлено наличием в имплантированных образцах ZnO оптически активных ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся в позиции замещения катионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Величина скачка отражения на краю оптического пропускания определяется степенью кристалличности облученного слоя и процессом формирования в нем наночастиц металлического кобальта.

Авторы из России благодарят за поддержку исследований Программу повышения конкурентоспособности КФУ и Программу Президиума РАН 1.26П «Электронный спиновый резонанс, спинзависимые электронные эффекты и спиновые технологии».

### Список литературы

1. Ozgur U. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
2. Харченко А.А., Бумай Ю.А., Гумаров А.И. и др. // Вестник БГУ. Сер. Физика. 2014. № 1. С. 20-25.
3. Particle interactions with matter [Electronic resource] – <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013
4. Manouni A.E., Tortosa M., Manjon F.J. et.al. // Microelectronic Journal. 2009. V. 40, P. 268-271.
5. Cong C.J., Hong J.H., Zhang K.J. // Mat. Chem. and Phys. 2009. V. 113. P. 435-440.
6. Koide P. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2493-2499.
7. Гумаров А.И., Валеев В.Ф., Головчук В.И. и др. К вопросу о природе ферромагнетизма в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта // Матер. 12-ой междунар. конф. ВИТТ-2017. Минск. 19-22 сент. 2017 г.

## MODIFICATION OF ZnO OPTICAL PROPERTIES BY IMPLANTATION WITH COBALT IONS

V.I. Golovchuk<sup>1</sup>), A.I. Gumarov<sup>2, 3</sup>), Y.A. Bumai<sup>4</sup>), M.G. Lukashevich<sup>1</sup>),  
V.B. Odzhaev<sup>1</sup>), A.A. Kharchenko<sup>1</sup>), R.I. Khaibullin<sup>2, 3</sup>)

<sup>1</sup>) Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

<sup>2</sup>) Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya str., 420008 Kazan, Russia

<sup>3</sup>) Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru

<sup>4</sup>) Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosty ave., 220013 Minsk, Belarus, yuabumai@bntu.by

We present optical transmittance and reflection spectra of single zinc oxide (ZnO) plates implanted with 40 keV  $\text{Co}^+$  ions in the dose range of  $(0.5-1.5) \times 10^{17}$  ion/cm. Three absorption bands have been observed in visible range of transmission spectra at wavelength of  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  and  $\lambda_3 = 660$  nm, respectively, after cobalt ion implantation. Band positions shift to the long-wave region with an increase in the implantation dose. The reflection coefficient taken on the implanted side of ZnO plate monotonically increases with increasing dose. Reflection jump at the edge of the optical transmission is observed when the reflection spectra are taken on the inverse (not implanted) side of ZnO plates. The evolution of the optical properties of ZnO plates with increasing implantation dose is discussed in the framework of the model for the formation of a solid solution of  $\text{Co}^{2+}$  ions and nanoscale inclusions of metallic cobalt in the irradiated layer of ZnO crystal.

## СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО, ИМПЛАНТИРОВАННОЕ ИОНАМИ МЕДИ

В.И. Головчук<sup>1</sup>), А.А. Харченко<sup>1</sup>), М.Г. Лукашевич<sup>1</sup>),  
С.А. Вабищевич<sup>2</sup>), Н.В. Вабищевич<sup>2</sup>), Д.И. Бринкевич<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, lukashevich@bsu.by

<sup>2</sup>Полоцкий государственный университет,  
ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, vabser@tut.by

Методами атомно-силовой микроскопии, склерометрии, индентирования, измерения спектров отражения и пропускания исследовано углеродсодержащее силикатное стекло, имплантированное ионами меди. Показано, что имплантация  $\text{Cu}^+$  приводит к появлению на поверхности стекла конусообразных структур и увеличению шероховатости. Наблюдается также снижение измеренной методом индентирования микротвердости и изменение формы отпечатков, что обусловлено процессами радиационной деструкции за область пробега ионов.

### Введение

Имплантированные ионами  $\text{Cu}^+$  стекла представляют большой практический интерес для создания нелинейных оптических комбинированных устройств, оптических переключателей с ультракоротким временным откликом и оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения. При имплантации ионов металла в формирующихся в диэлектрической матрице металлических наночастицах возможно коллективное возбуждение электронов проводимости (поверхностный плазмонный резонанс) и вызванное им резонансное усиление локального поля, что стимулирует различные резонансные оптические и нелинейно-оптические эффекты в широком спектральном диапазоне [1]. В настоящей работе методами склерометрии, индентирования, атомно-силовой микроскопии, измерения спектров отражения и пропускания исследованы пленки углеродсодержащего силикатного стекла, имплантированного ионами меди.

### Методика эксперимента

В работе исследовалось углеродсодержащее силикатное стекло с высокой оптической прозрачностью ~ 90 % в спектральном диапазоне 300 – 1100 нм. Имплантация ионами меди  $\text{Cu}^+$  с энергией 40 кэВ в интервале доз  $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1.0 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока  $j = 2$ – $4$  мкА/см<sup>2</sup>) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5}$  Па на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. С целью исключения перегрева образцов они крепились на массивную охлаждаемую водой металлическую площадку.

Исследование прочностных свойств стекла проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методами индентирования и склерометрии. Нагрузка ( $P$ ) на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Склерометрия осуществлялась царапанием ребром четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$  согласно ГОСТ 9377-81. Скорость движения индентора варьировалась в диапазоне 40–120 мкм/с. Наносилось не менее 7 канавок при каждой нагрузке и скорости движения индентора, а затем измерялась их ширина. Значения склерометрической микротвердости  $H_{\text{скл}}$  вычислялись в соответствии с ГОСТ 21318-75 по

средней ширине канавок. Измерения микротвердости  $H^{\text{н}}$  методом микроиндентирования проводились этой же пирамидой по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Морфология поверхности исходной и модифицированной имплантацией поверхностей стеклянной пластинки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном режиме прибором Solver P47 Pro. Использовались кантилеверы серии NSG01 с радиусом закругления 10 нм. Величина шероховатости поверхности ( $R_a$ ) определялась как среднее арифметическое значение высоты микронеровностей, измеренное от средней линии профиля (по модулю) в пределах заданной длины по проведенным не менее пяти раз измерениям в разных точках образца (область сканирования 5x5 мкм).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные АСМ изображения в режиме топографии и фазового контраста поверхности силикатного стекла, исходного и подвергнутого имплантации ионами  $\text{Cu}^+$ , приведены на рис. 1. Поверхность необлученного стекла гладкая (рис. 1а). Наблюдаются отдельные пики диаметром в основании 0.3–2.0 мкм и высотой до 200–300 нм, плотность которых составляла от 2 до 5 штук на площади 20x20 мкм. Значения среднее арифметической шероховатости составляли  $R_a = 14.5$  нм при дисперсии  $\Delta R_a = 6.2$  нм.

Имплантация  $\text{Cu}^+$  приводит к появлению на поверхности стекла конусообразных структур (рис. 1б) и увеличению шероховатости поверхности до  $R_a = 20$ – $30$  нм при дозе  $2.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. В отличие от исходного образца эти структуры равномерно распределены по поверхности стекла и полностью заполняют все поле измерения. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании ~ 100–150 нм и высотой до 50 нм. Увеличение дозы имплантации приводит к росту диаметра основания конусообразных структур (до 500–700 нм для отдельных структур),

и, соответственно, к снижению их количества. Наблюдался также существенный рост среднеарифметической шероховатости поверхности до  $R_a = 70-90$  нм при дозах имплантации свыше  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Отметим, что изменения морфологии поверхности стекла наблюдались не только на имплантированной, но и на обратной стороне пластин, где возникали отдельные пики высотой до 80-100 нм и диаметром в основании от 0.1 до 2 мкм, схожие с пиками на поверхности исходного образца. Однако их плотность в десятки раз выше по сравнению с исходным – 2-5 штук на площади 20x20 мкм в исходном и 50-80 штук на той же площади имплантированного медью образца.

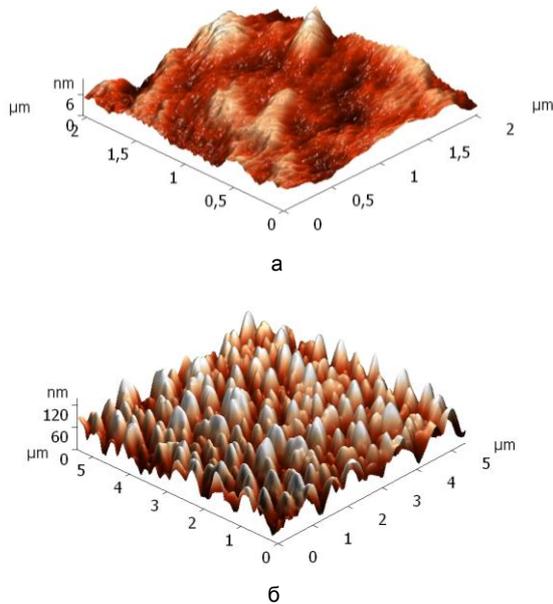


Рис. 1. Характерные АСМ изображения исходного (а) и имплантированного дозой  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (б) стекла

Конусообразные структуры на поверхности при различных видах имплантации наблюдались ранее [2, 3] в различных стеклообразных полимерах (полиэтилентерефталат, полиимид, полиэфирэфиркетон и др.) и были обусловлены выходом к поверхности имплантированного слоя при дозах имплантации свыше  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> [3]. Отметим также, что выход к поверхности металлических наночастиц наблюдался ранее в работе [4] в случае имплантации кварцевого стекла ионами меди и серебра с энергией 30-40 эВ при дозе  $5 \cdot 10^{16}$  мкА/см<sup>2</sup>. Этот эффект в углеродсодержащих стеклах связан как с испарением атомов матрицы в процессе имплантации, так и с интенсивным выходом газообразных продуктов в виде молекул O<sub>2</sub>, СО и СО<sub>2</sub>, образующихся при внедрении ионов меди вследствие разрыва химических связей в стекле. Об этом свидетельствует снижение концентрации кислорода и углерода в стекле после имплантации. Причем, вероятнее всего, газовыделение идет преимущественно в виде молекул СО, поскольку концентрации углерода и кислорода при имплантации снижаются примерно одинаково. По мнению авторов [2-3], наблюдаемые при имплантации изменения мор-

фологии обратной (неимплантированной) поверхности стеклообразной пленки обусловлены релаксацией упругих напряжений, образовавшихся в процессе изготовления в приповерхностном слое. Эти выводы, по нашему мнению, применимы и для объяснения экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе.

При  $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, когда имел место выход к поверхности стекла наночастиц меди, наблюдалось резкое увеличение среднеарифметической шероховатости. Выход на поверхность наночастиц меди позволил оценить и форму указанных наночастиц по изображениям АСМ. При дозе  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> форма этих частиц эллипсообразная. С увеличением дозы до  $7.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> частицы приобретают форму, близкую к сферической с четкими границами, которые размываются при  $\Phi = 10 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Зависимости микротвердости  $H^i$ , измеренной методом индентирования, от нагрузки  $P$  для исходного и имплантированных  $\text{Cu}^+$  представлены на рис. 2. В исходном образце отпечатки бочковидные, что указывает на наличие в приповерхностной области напряжений растяжения. Вокруг отпечатков изредка наблюдаются небольшие трещины, отслоения, микропузыри. При увеличении нагрузки микротвердость слабо растет (рис. 2, кривая 1), что свидетельствует об модификации (упрочнении) структуры под воздействием давления, оказываемого индентором.

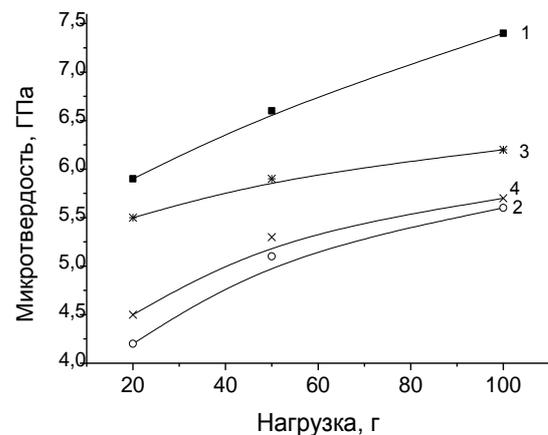


Рис. 2. Зависимости микротвердости  $H^i$  от нагрузки  $P$  для исходного (1) и имплантированных ионами  $\text{Cu}^+$  (2-5) образцов силикатного стекла. Доза  $\Phi$ ,  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>: 2 – 5.0; 3 – 7.5; 4 – 10

Ионная имплантация приводит к снижению микротвердости  $H^i$  во всем диапазоне нагрузок (рис. 2, кривые 2-4) и изменению формы отпечатков – они становятся вогнутыми, что свидетельствует об изменении знака сил, действующих на отпечаток. Они становятся сжимающими. Наблюдалась немонотонная зависимость микротвердости  $H^i$  от дозы имплантации: микротвердость образца, имплантированного  $\Phi = 7.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (рис. 3, кривая 3) была несколько выше, чем при дозах  $5.0 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и  $10 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (кривые 2 и 4). Отметим, что эти данные коррелируют с измерениями шероховатости.

Такую же немонотонную зависимость от  $\Phi$  показывают и измерения склерометрической микротвердости  $H_{\square}^{\text{скл}}$ , приведенные в табл. 1. Отметим, что  $H_{\square}^{\text{скл}}$  была выше, чем  $H^{\text{н}}$ , измеренной методом индентирования, поскольку измерялась при меньших нагрузках и, соответственно, при меньшей глубине проникновения индентора. Так, глубина проникновения индентора в методе индентирования при нагрузке 100 г составляла 2.3 – 2.5 мкм; при 20 г — 1.1-1.2 мкм, а при измерении  $H_{\square}^{\text{скл}}$  она не превышала 0.35 мкм, что близко к глубине нарушенного имплантацией приповерхностного слоя. Т.е. на величину  $H_{\square}^{\text{скл}}$  основное влияние оказывает имплантированный слой, в то время как при индентировании существенно влияние «запробужной» области. Полученные результаты указывают на протекание радиационно-химических процессов не только в области имплантации, но и за область пробега ионов, причем характер этих процессов существенно различается. В области имплантации микротвердость возрастает, а за пробегом ионов она снижается. Эффект упрочнения приповерхностной области при имплантации связан с формированием наночастиц меди, а разупрочнение «запробужной» области обусловлено процессами радиационной деструкции за область пробега ионов [5].

Таблица 1. Склерометрическая микротвердость  $H_{\square}^{\text{скл}}$ , измеренная при нагрузке 2 г

Образец	Исходный	Имплантированные дозы $\Phi$ , $10^{16} \text{ см}^{-2}$			
		2.5	5.0	7.5	10
$H_{\square}^{\text{скл}}$ , ГПа	5.5	10	12	20	8.2

Изменение свойств стекла на глубинах, значительно превышающих проецируемый пробег ионов, невозможно объяснить эмиссией вторичных электронов, образующихся при электронном торможении имплантируемых ионов, поскольку они не способны модифицировать стекло на глубине, существенно превышающей 0.1 мкм. В стеклах эмиссия вторичных электронов очень мала и ограничена областью в  $\sim 10$  нм [6]. Уменьшение микротвердости  $H^{\text{н}}$  в процессе высокоэнергетического воздействия обусловлено хи-

мической модификацией структуры стекла, в частности деструкцией химических связей, вследствие передачи энергии из области пробега ионов. Прямое воздействие ионов на стекло, а также нейтрализация разноименно заряженных ионов и рекомбинация свободных радикалов в треке иона приводит к образованию молекул в возбужденном состоянии. Перенос возбуждения может происходить на значительные расстояния вглубь стекла. По данным [6] энергия возбуждения может передаваться на расстояние до 5-10 мкм. Поэтому деструкция в объеме стекла, обеспечивающая снижение микротвердости, может происходить в реакциях с участием возбужденных частиц. Не следует также исключать возможность воздействия на физико-механические свойства стекла наведенного в приповерхностной области заряда, созданного облучением заряженными частицами [7].

### Заключение

Таким образом, в процессе имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  происходит модификация морфологии поверхности, выражающаяся в формировании конусообразных структур и увеличении шероховатости поверхности. Процессы радиационного разупрочнения при ионной имплантации протекают далеко за областью проецированного пробега ионов меди и обусловлены процессами радиационной деструкции.

### Список литературы

1. *Stepanov A.L.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. № 27. P. 115-145.
2. *Бринкевич Д.И. и др.* // Микроэлектроника. 2015. Т. 44, № 6. С. 448-452.
3. *Харченко А.А. и др.* // Поверхность. 2015. № 1. С. 94-99.
4. *Stepanov A.L., Popok V.N.* // Surf. Sci. 2003. V. 566–568. Part 2. P. 1250–1254.
5. *Бринкевич Д.И. и др.* / Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193-199.
6. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: МГУ, 2009. 824 с.
7. *Рау Э.И. и др.* // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116-126.

## SILICATE GLASS IMPLANTED BY COPPER IONS

V.I. Golovchuk<sup>1</sup>), A.A. Kharchenko<sup>1</sup>), M.G. Lukashevich<sup>1</sup>),  
S.A. Vabishchevich<sup>2</sup>), N.V. Vabishchevich<sup>2</sup>), D.I. Brinkevich<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, lukashevich@bsu.by

<sup>2</sup>)Polotski State University, 29 Blohina str., 211440 Novopolotsk, Belarus, vabser@tut.by

Carbon-containing silicate glass implanted with copper ions was studied by methods of atomic force microscopy, sclerometry, indentation, measurement of reflection and transmission spectra. It is shown that the implantation of  $\text{Cu}^+$  leads to the appearance of cone-shaped structures on the glass surface and an increase in the roughness. A decrease in the microhardness measured by the indentation method and a change in the shape of the prints are also observed, which is due to the processes of the radiation destruction beyond the ion range.

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ОКСИДЕ ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

А.И. Гумаров<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>2)</sup>, В.И. Головчук<sup>3)</sup>, Н.М. Лядов<sup>2)</sup>, М.Г. Лукашевич<sup>3)</sup>, В.И. Нуждин<sup>2)</sup>, Л.Р. Тагиров<sup>1, 2)</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>2)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)Казанский федеральный университет,</sup>

Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, amir@gumarov.ru

<sup>2)Казанский физико-технический институт,</sup>

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@kfti.knc.ru

<sup>3)Белорусский государственный университет,</sup>

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

Однозарядные ионы кобальта с энергией 40 кэВ были имплантированы в монокристаллическую (0001)-ориентированную пластинку оксида цинка с высокой дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Методами вибрационной магнитометрии показано, что исходно диамагнитная пластинка ZnO проявляет ферромагнетизм при комнатной температуре после имплантации кобальта. С целью установления микроскопической природы наведенного имплантацией магнетизма проведены детальные исследования глубинных профилей распределения концентрации и валентного состояния внедренной примеси кобальта методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением процедуры послойного травления поверхности образца.

### Введение

Оксидные полупроводники, легированные магнитными ионами 3d-группы и проявляющие ферромагнетизм при комнатной температуре, привлекают большой интерес с точки зрения их использования в качестве базового материала полупроводниковой спинтроники [1]. Среди них перспективным является оксид цинка, ZnO, с магнитной примесью кобальта [2]. Анализ литературных данных по легированному ZnO показал, что магнитная 3d-примесь может находиться в различных фазовых состояниях: как в форме твердого раствора ионов примеси, замещающих катионы цинка в узлах решетки, так и в форме магнитных наночастиц примеси [3]. Природа ферромагнетизма и физические механизмы, ответственные за дальний магнитный порядок в системе ZnO:3d-примесь, широко дискутируются в научной литературе и являются до конца не установленными. Отмечается также существенная зависимость элементно-фазового состава и магнитных свойств ZnO от способов и методов его легирования [4].

В данной работе тонкий слой ZnO, легированного примесью кобальта, был получен методом ионной имплантации. Целью работы являлось установление природы наведенного имплантацией ферромагнетизма методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и вибрационной магнитометрии (ВМ).

### Экспериментальная часть

Имплантация ионов Co<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 с высокой дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при плотности ионного тока  $\sim 8$  мкА/см<sup>2</sup> в (0001)-ориентированную пластинку ZnO, находящуюся при комнатной температуре в остаточном вакууме  $10^{-5}$  Торр.

Концентрация и валентное состояние имплантированной примеси кобальта на различной глубине определялись путем регистрации спектров РФЭС на различных стадиях травления поверхности образца ионами аргона с энергией 2 кэВ

при плотности тока 20 мкА/см<sup>2</sup>. Скорость ионного травления поверхности пластинки ZnO была определена путем измерения глубины образовавшегося кратера на профилометре Bruker DektakXT и составила величину  $\sim 0.7$  нм/мин. Регистрация спектров РФЭС высокого разрешения (шаг  $\sim 0.1$  эВ) на каждой глубине анализа выполнялась на высоковакуумной установке SPECS. Анализ и обработка полученных спектров проводились в программе Casa XPS.

Магнитные свойства исследовались на установке Quantum Design PPMS-9 с разверткой магнитного поля, приложенного в плоскости (in-plane) образца, до 5000 Э в интервале температур 5-300 К. Для определения величины намагниченности имплантированного слоя ZnO диамагнитный вклад от необлученной части пластины ZnO был вычтен, и регистрируемый магнитный момент был приведен к числу атомов имплантированной примеси кобальта.

### Результаты и их обсуждение

Анализ обзорного спектра РФЭС показал наличие в нем пиков, соответствующих цинку, кобальту, кислороду и углероду. Наличие углерода обусловлено загрязнением поверхности образца и не рассматривалось далее, т.к. его концентрация быстро спадает после предварительного травления (до глубины 2 нм). На основе анализа интенсивностей пиков от кислорода (O 1s), цинка (Zn 2p) и кобальта (Co 2p) были получены зависимости концентраций данных химических элементов от времени травления (т.е. на различной глубине от поверхности образца), которые представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что профиль распределения примеси кобальта имеет гауссово-подобную форму с протяженным «хвостом», плавно спадающим вглубь кристалла вплоть до глубины 80 нм. При этом максимум распределения концентрации примеси ( $\sim 33$  ат.%) располагается на расстоянии 11 нм от поверхности образца. Пунктирной линией на рисунке показан профиль распределения

атомов кобальта, рассчитанный с помощью TRIM-алгоритма с учетом распыления пластинки ZnO в время ионного облучения [5]. Видно, что максимум распределения для расчетного профиля хорошо согласуется с экспериментальным положением пика концентрации при значении коэффициента распыления равном 1 ат./ион. Профили распределения цинка и кислорода, с увеличением времени ионного травления, выходят на предельные значения 52% и 48%, соответственно. Слегка заниженное содержание кислорода связано с эффектом селективного распыления кислородной подрешетки в структуре ZnO во время ионного травления [6].

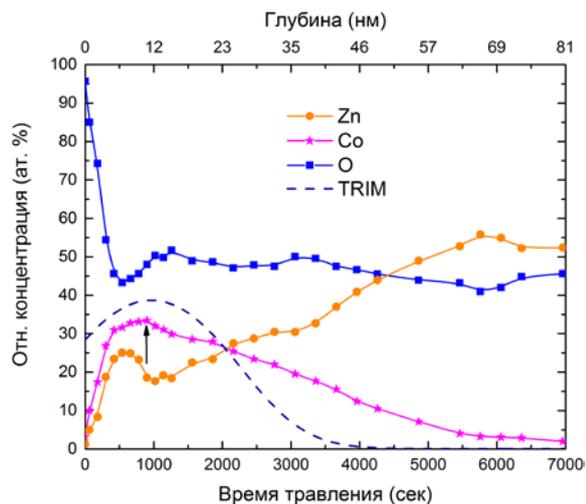


Рис. 1. Глубинные профили распределения концентраций Zn, Co и O в пластинке ZnO, имплантированной 40 кэВ ионами кобальта с дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Пунктирной линией показан рассчитанный профиль распределения с учетом формул работы [5], а стрелкой – положение максимума концентрации примеси кобальта

Спектры высокого разрешения для Co 2p фотоэлектронов, регистрируемые при различном времени травления (на различной глубине), были разложены на компоненты (рис. 2). Из рисунка видно, что с увеличением времени ионного травления происходит существенное изменение формы линии и интенсивности двух основных компонент, соответствующих металлическому (Co<sup>0</sup>) и двухвалентному (Co<sup>2+</sup>) состоянию кобальта при энергиях связи 778.1 эВ и 780.0 эВ, соответственно, а также их сателлитов [7].

Совокупный анализ полученных данных позволил построить диаграмму распределения концентрации и валентного состояния примеси кобальта в облученном слое ZnO, показанную на рис. 3. Из диаграммы видно, что вблизи поверхности, вплоть до глубины ~22 нм, значительная часть примеси находится в металлическом состоянии, очевидно, в форме наночастиц металлического кобальта. Напротив, в более заглубленной области, вплоть до 80 нм, кобальт находится в окисленном двухвалентном состоянии, т.е. в форме ионов Co<sup>2+</sup>, замещающих катионы Zn<sup>2+</sup> в узлах решетки. Заметим, что факт присутствия Co<sup>2+</sup> ионов в высокоспиновом состоянии (S=3/2),

локализованных в узлах решетки, подтверждается данными оптической спектроскопии [8].

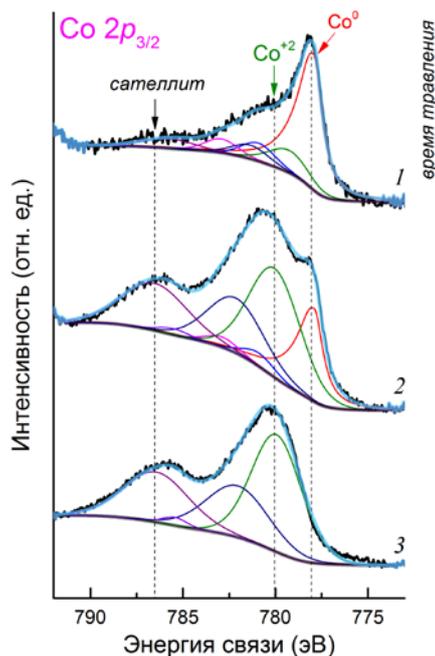


Рис. 2. ФЭ линии Co 2p<sub>3/2</sub>, записанные на различной глубине анализа пластинки ZnO, имплантированной ионами кобальта с дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Здесь спектры: 1 – 300 сек (3,4 нм); 2 – 900 сек (10,3 нм); 3 – 1860 сек (21.4 нм)

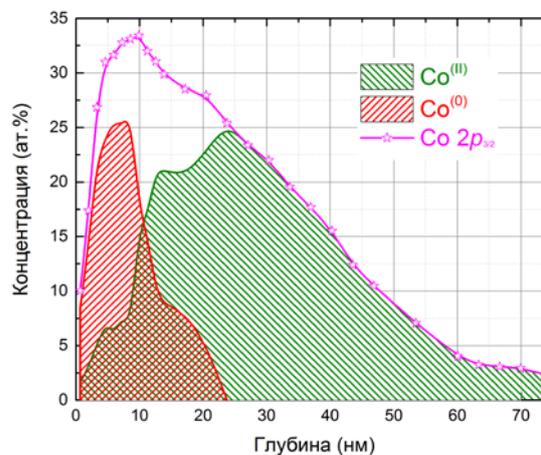


Рис. 3. Глубинное распределение концентрации и фазового состояния примеси кобальта, имплантированной в пластинку ZnO

На рис. 4 показаны кривые намагничивания имплантированной кобальтом пластинки ZnO, регистрируемые в плоскости пластинки при комнатной и низкой (5 К) температурах измерения. Как видно из рисунка, имплантированный слой ZnO проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре, а с понижением температуры происходит уширение и сдвиг петли магнитного гистерезиса, обусловленные эффектом обменного смещения (exchange-bias effect). Последнее указывает на наличие в облученном слое антиферромагнитной фазы CoO, т.е. окисленных наночастиц кобальта по типу металлическое ядро-оксидная оболочка [9].

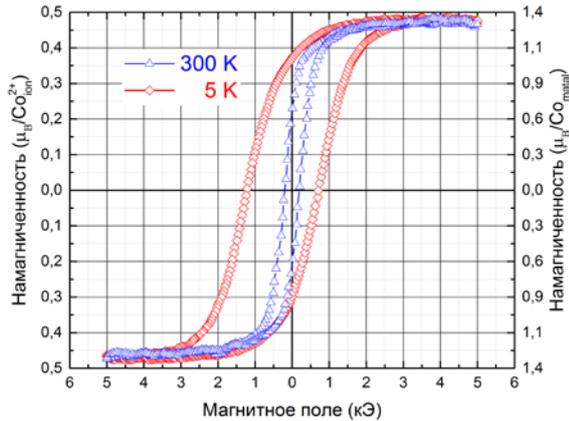


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса имплантированной кобальтом пластинки ZnO, регистрируемые при комнатной (300 K) и низкой (5 K) температурах измерения. Измеренный магнитный момент был приведен либо к общему числу парамагнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$  (левая шкала), либо к числу атомов кобальта, находящихся в металлическом состоянии (правая шкала)

Для установления истинной природы наблюдаемого при комнатной температуре ферромагнетизма результаты структурного микроанализа были сопоставлены с данными магнитных измерений. Согласно фазовому распределению примеси кобальта по глубине (см. рис. 3), ферромагнетизм может быть обусловлен как магнитными наночастицами кобальта с намагниченностью насыщения  $M_s \cong 1.72 \mu_B/\text{Co}_{\text{metal}}$ , так и более заглубленными в облученном слое магнитными ионами  $\text{Co}^{2+}$ , связанными обменным взаимодействием с  $M_s \sim 3.0 \mu_B/\text{Co}^{2+}_{\text{ion}}$ . Как видим из рис. 4, приведенные значения регистрируемого магнитного момента ближе к значениям, ожидаемым для металлического кобальта, чем для ионов кобальта. Чтобы окончательно убедиться в том, что наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен магнитными наночастицами кобальта, мы стравили (убрали) поверхностный слой толщиной 20 нм, содержащий кобальт в металлической фазе, и затем повторно провели магнитные измерения. Было установлено, что образец с удаленным поверхностным слоем проявляет слабый парамаг-

нитный отклик, характерный для изолированных магнитных ионов примеси  $\text{Co}^{2+}$ .

### Заключение

Высокодозная имплантация однозарядных ионов кобальта с энергией 40 кэВ в монокристаллический оксид цинка приводит к формированию в облученном слое толщиной  $\sim 80$  нм двухфазной магнитной системы. Первая фаза – окисленные с поверхности магнитные наночастицы металлического кобальта формируются вблизи поверхности вплоть до глубины  $\sim 20$  нм. Вторая, более заглубленная от поверхности образца фаза, представляет собой твердый раствор парамагнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$  в матрице ZnO. Наведенный имплантацией кобальта ферромагнетизм в ZnO обусловлен формированием магнитных наночастиц металлического кобальта.

А.И. Гумаров, Л.Р. Тагиров, Р.И. Хайбуллин благодарят за поддержку исследований Программу повышения конкурентоспособности КФУ и Программу Президиума РАН 1.26П «Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии».

### Список литературы

1. Dietl T. // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 965-974.
2. Güner S., Gürbüz O., Çalışkan S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 235-241.
3. Öztürk M., Demirci E., Gürbüz O. et al. // J. Magn. Mater. 2015. V. 375. P. 83-85.
4. Страумал Б.Б., Протасова С.Г., Мазилкин А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 8. С. 415-426.
5. Achkeev A.A., Khaibullin R.I., Tagirov L.R. et al. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. № 3. P. 543-553.
6. Mills P., Sullivan J.L. // Journ. of Phys. D: Appl. Phys. 1983. V. 16. № 5. P. 723-732.
7. Biesinger M.C., Payne B.D., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717-2730.
8. Модификация оптических свойств оксида цинка имплантацией ионов кобальта / В.И. Головчук, А.И. Гумаров, Ю.А. Бумай и др. // Матер. 12-ой междунар. конф. ВИТТ-2017. Минск. 19-22 сентября. 2017 г.
9. Noguez J., Sort J., Langlais V., et al. // Phys. Rep. 2005. V. 422. P. 65-117.

## ON THE QUESTION OF FERROMAGNETISM IN ZINC OXIDE IMPLANTED WITH COBALT IONS

Amir Gumarov<sup>1</sup>, Valery Valeev<sup>2</sup>, Victoriya Golovchuk<sup>3</sup>, Nikolay Lyadov<sup>2</sup>, Mikhail Lukshevich<sup>3</sup>, Vladimir Nuzhdin<sup>2</sup>, Lenar Tagirov<sup>1,2</sup>, Ildar Faizrahmanov<sup>2</sup> and Rustam Khaibullin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya str., 420008 Kazan, Russia, amir@gumarov.ru

<sup>2</sup>Kazan Physical-Technical Institute, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru

<sup>3</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

40 keV  $\text{Co}^+$  ions have been implanted into (0001)-face oriented zinc oxide (ZnO) plates to high dose of  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. Vibrating sample magnetometer studies have shown that initially diamagnetic ZnO reveals room-temperature ferromagnetism after the cobalt ion implantation. The depth concentration profiles and valence states of cobalt implants were investigated utilizing X-ray photoelectron spectroscopy combined with  $\text{Ar}^+$  ion etching technique to establish the origin of the observed ferromagnetism. Our results show that the room-temperature ferromagnetism is induced by the formation of cobalt metal nanoparticles in the Co-implanted region of ZnO.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

В.А. Доросинец

Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, dorosinets@bsu.by

Исследовались электрофизические свойства тонких пленок манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , облученных ионами марганца. Для интерпретации температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления облученных пленок используется модель фазового распада в магнитной системе, приводящего к образованию динамических перколяционных путей протекания электрического тока по кластерам с ферромагнитным типом упорядочения.

## Введение

Для перовскитоподобных манганитов, типичным представителем которых является  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , характерна сильная связь между решеточной, зарядовой и магнитной степенями свободы [1]. Вследствие этого переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное сопровождается переходом диэлектрик-металл, а для температурной области вблизи температуры Кюри  $T_C$  наблюдается сильная зависимость сопротивления от магнитного поля (эффект колоссального магнетосопротивления).

Уникальные свойства манганитов делают их перспективными для создания на их основе разнообразных элементов микро- и нанoeлектроники, функциональных устройств. С этой целью проводятся исследования по модификации резистивных и магнитных свойств манганитов, в частности, с использованием электронного облучения [2], ионной имплантации [3], приложения импульсов электрического тока [4].

## Основная часть

В данной работе исследовалось изменение температурных зависимостей сопротивления  $R$ - $T$  тонких пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  толщиной 100 нм, выращенных методом лазерного осаждения на подложках монокристаллического  $\text{MgO}(100)$  в результате облучения ионами Mn (энергия ионов 100 кэВ, дозы  $10^{14}$  и  $10^{15}$  см $^{-2}$ ).

Структурный анализ исходных пленок проводился рентгенографическим методом при комнатной температуре и свидетельствует о высоком структурном совершенстве образцов. Образцы являются однофазными и имеют орторомбическую симметрию ( $R\bar{3}m$ ) структуры перовскита.

На рис. 1 зависимость  $R$ - $T$  для исходного образца представлена кривой 1 и является типичной для манганитов этого типа. Температура максимального значения сопротивления  $T_M$  составляет 254 К, что также подтверждает высокое качество исходных пленок.

При облучении пленок малыми дозами (кривая 2) изменения температуры максимума не наблюдается, хотя процесс перехода из диэлектрического в металлическое состояние становится более размытым, а значение сопротивления в максимуме повышается в несколько раз. Существенные отличия на кривой  $R$ - $T$  характерны для температурной области 4.2 – 175 К, в которой наблюдается рост сопротивления с понижением температуры и появление второго максимума при

температуре 29 К. Увеличение дозы приводит к существенному изменению вида зависимости  $R$ - $T$  (кривая 3): основной максимум сдвигается в сторону низких температур до 170 К при сильном размытии перехода диэлектрик-металл и увеличении значения сопротивления в максимуме. Перегиб на кривой 3 обусловлен смещением второго максимума к температуре 118 К, что приводит к сближению первого и второго максимумов. Изменение температурного коэффициента сопротивления происходит при пониженной относительно кривой 2 температуре, составляющей 25 К.

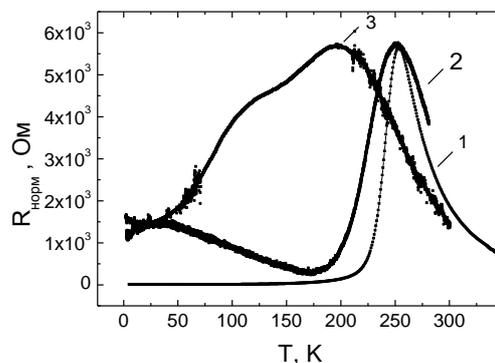


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления исходной (кривая 1) и облученной дозой  $10^{14}$  см $^{-2}$  (кривая 2) и  $10^{15}$  см $^{-2}$  (кривая 3) пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Максимумы кривых 2 и 3 нормированы на максимум кривой 1 для наглядности из-за значительных отличий значений  $R$  при  $T_M$ .

Существенные изменения свойственны также характеру зависимости сопротивления пленок от приложенного магнитного поля  $R$ - $B$ . В то время как для исходных пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  сильная зависимость  $R$ - $B$  наблюдается лишь в окрестности  $T_M$ , для модифицированных ионным облучением пленок она сохраняется во всей низкотемпературной области.

Для образца с зависимостью  $R$ - $T$ , представленной кривой 3 на рис. 1, характерно также существенное изменение вида кривой  $R$ - $B$  при температуре второго максимума. Если для температур выше второго  $T_M$  кривая  $R$ - $B$  не претерпевает изменения при последовательном сканировании в диапазоне магнитного поля от  $-8$  до  $+8$  Тл (рис. 2), то при более низких температурах наблюдается ярко выраженный гистерезис на кривых  $R$ - $B$  (рис. 3). Для пленки, представленной кривой 2 на рис. 1, характерны те же особенности кривых магнетосопротивления за исключением смеще-

ния области наблюдения гистерезиса в температурный интервал  $T < 40$  К.

Существенные изменения, вызванные модификацией образцов, обнаружены также при измерении намагниченности. В то время как для исходного образца кривые намагниченности, снятые после охлаждения образцов в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC), не отличаются, для модифицированных пленок наблюдается значительное отличие этих кривых, причем их интерпретация затруднена из-за сложного характера этих зависимостей.

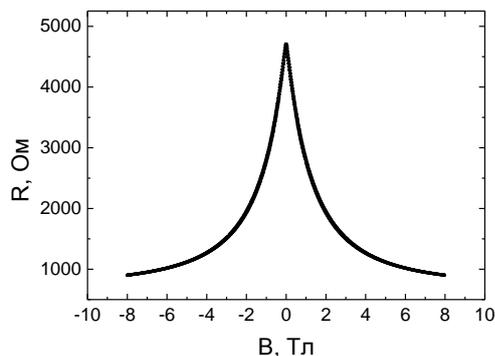


Рис. 2. Зависимость сопротивления пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  от магнитного поля при температуре 120 К для дозы  $10^{15}$  см $^{-2}$

В облученных манганитах можно ожидать уменьшения  $T_C$  за счет изменения углов и длин связи Mn–O–Mn, влияющих на величину ферромагнитных взаимодействий. Однако, согласно [2], локальные искажения параметров не могут привести к таким значительным изменениям электрофизических свойств пленок. Более реальный сценарий предполагает возникновение упорядоченных ферромагнитных и антиферромагнитной фаз из-за конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий. Наблюдение в облученных пленках второго максимума может служить подтверждением этой модели, поскольку условия для ферромагнитного упорядочения могут сильно варьировать по объему образца, в результате чего могут возникнуть протяженные области, характеризующиеся своей температурой  $T_C$ . Появление на кривых R–T областей с отрицательными коэффициентами температурного сопротивления вблизи перехода диэлектрик–металл обычно объясняется квантовыми поправками к электропроводности. Однако расчеты показыва-

ют, что лучшее согласие с экспериментом достигается в перколяционной модели, в которой электронный транспорт осуществляется путем туннелирования носителей заряда между ферромагнитными кластерами, разделенными границами [4], которые могут динамически смещаться при приложении магнитного поля.

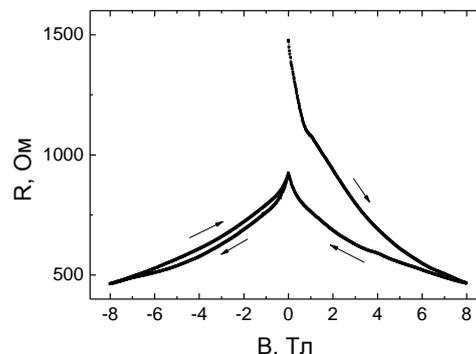


Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  от магнитного поля при температуре 35 К для дозы  $10^{15}$  см $^{-2}$ . Стрелками указано направления изменения магнитного поля

### Заключение

Облучение тонких пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  ионами Mn приводит к существенному изменению температурных зависимостей сопротивления: смещению температуры максимума в низкотемпературную область, размытию перехода диэлектрик–металл, появлению особенностей на кривых R–T и гистерезиса на кривых магнетосопротивления. Данные особенности могут быть обусловлены фазовым распадом магнитной системы с образованием динамических путей протекания по ферромагнитным кластерам, разделенным прослойками антиферромагнитной фазы.

### Список литературы

1. Dagotto E. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. The Physics of Manganites and Related Compounds. Springer-Verlag, 2002. 452 p.
2. Арбузова Т.И., Наумов С.В. // Физика твердого тела, 2013, Т. 55. № 1. С. 53–60.
3. Ogale S. B., Ghosh K., Gu J. Y. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6255 – 6261.
4. Wei W., Zhu Y., Bai Y. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 3. P. 035111(4).
5. Auslender M., Kar'kin A. E., Rozenberg E. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 11. P. 6639–6641.

## ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES OF THIN $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ FILMS IRRADIATED WITH Mn IONS

V.A. Dorosinets

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

Electro-physical properties of thin manganite  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  films irradiated with Mn ions have been investigated. In order to interpret the temperature dependence of resistance and magnetoresistance of the irradiated films we employed the phase separation model of the magnetic system, which results in creation of dynamical percolation flow paths build of ferromagnetic ordered clusters.

# СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ 12Х18Н10Т ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

М.В. Жидков<sup>1)</sup>, М. Ю. Газизова<sup>1)</sup>, А.Е. Лигачев<sup>2)</sup>, Г.В. Потемкин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, [zhidkov@bsu.edu.ru](mailto:zhidkov@bsu.edu.ru), [smolyakovamarina@bsu.edu.ru](mailto:smolyakovamarina@bsu.edu.ru)

<sup>2)</sup>Институт общей физики имени А.Н. Прохорова РАН, Москва, Россия, [carbin@yandex.ru](mailto:carbin@yandex.ru)

<sup>3)</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия, [er.gvp@yandex.ru](mailto:er.gvp@yandex.ru)

В настоящей работе методом растровой электронной микроскопии исследована топография поверхности и структура приповерхностных слоев стали 12Х18Н10Т после воздействия мощного импульсного ионного пучка (МИИП). Исследовано влияние облучения МИИП на коррозионные свойства стали.

## Введение

Поверхностная обработка металлов и сплавов пучками ускоренных ионов является одним из перспективных направлений в области создания новых конструкционных и функциональных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1]. При этом особый интерес представляет использование импульсных ионных пучков для модификации поверхности субмикроструктурных (СМК) и наноструктурированных (НС) материалов, полученных воздействием пластической деформации и обладающих низкой термической стабильностью структуры.

Целью настоящей работы является исследование влияния поверхностной обработки потоком ускоренных ионов на топографию поверхности, а также структуру и свойства (коррозионную стойкость) приповерхностных слоев аустенитной стали в СМК состоянии.

## Материал и методика эксперимента

В качестве исследуемого материала использовалась сталь 12Х18Н10Т в СМК состоянии, полученная воздействием пластической деформации. Образец размером 6х10 мм перед облучением подвергался механической шлифовке и полировке на установке LaboPol-5 (Struers).

Поверхностная обработка образца стали проводилась на установке «ТЕМП» [2] потоком ионов  $S^{1+}$  с энергией однозарядных ионов 250 кэВ при давлении остаточных газов внутри камеры  $(4-5) \cdot 10^{-2}$  Па. Длительность импульса составляла ~100 нс, расчетная плотность тока в импульсе 150 - 200 А/см<sup>2</sup>. Была проведена обработка 1 импульсом при плотности энергии (F) в импульсе 1 и 3 Дж/см<sup>2</sup>, соответственно.

Топографию и структуру поверхности облученных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG.

Исследования стали 12Х18Н10Т на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) до и после облучения МИИП проводили по ГОСТ 9.914-91 с использованием потенциостата IPC-Pro и стандартной трех-электродной ячейки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а как вспомогательный — углеродный электрод. Перед началом анодной поляризации каждый образец выдерживали в испытательном растворе не менее 1 ч до достижения

стационарного значения потенциала при условии, что изменение потенциала за последние 0.5 ч составляло не более 30 мВ. Анодную поляризацию образцов осуществляли потенциодинамическим методом. На образец подавали потенциал – 0.5 В, затем включали анодную развертку со скоростью  $3 \cdot 10^{-3}$  Вс<sup>-1</sup>, поляризовали образец до 0.3 В. По достижению 0.3 В поляризацию осуществляли в обратном направлении с той же скоростью развертки потенциала. После испытаний образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

## Результаты и обсуждение

Характерной особенностью рельефа поверхности стали после МИИП ( $F \sim 1$  Дж/см<sup>2</sup>) является наличие кратеров, обладающих кольцевой структурой и однородно распределенных по поверхности образца (рис. 1а).

С увеличением плотности энергии в импульсе до 3 Дж/см<sup>2</sup> количество (поверхностная плотность) кратеров возрастает, при этом их средний размер также незначительно увеличивается (рис. 1б, таблица 1). Количество сдвоенных или строенных кратеров при плотности энергии 3 Дж/см<sup>2</sup> существенно выше.

Таблица 1. Параметры кратеров

Плотность энергии в импульсе, Дж/см <sup>2</sup>	Средний размер, мкм	Количество (поверхностная плотность), шт/см <sup>2</sup>
1	20±2	~2.7·10 <sup>4</sup>
3	25±2	~4·10 <sup>4</sup>

Наряду с изменением топографии поверхности после МИИП в приповерхностном слое имеют место структурно – фазовые превращения с образованием более однородной равноосной СМК структуры. Согласно данным ДОЭ – анализа после воздействия 1 импульса МИИП с  $F=1$  Дж/см<sup>2</sup> исходная неоднородная волокнистая структура с коэффициентом неравноосности зерен ( $K_{H3}$ ) около 5 и средним размером элементов зеренно – субзеренной структуры ~ 430 нм (рис. 2а) трансформируется в практически равноосную ( $K_{H3} \sim 1.4$ ) СМК структуру со средним размером зерна ~ 450 нм (рис. 2б). Сформированная в приповерхностном слое структура имеет преимущественно

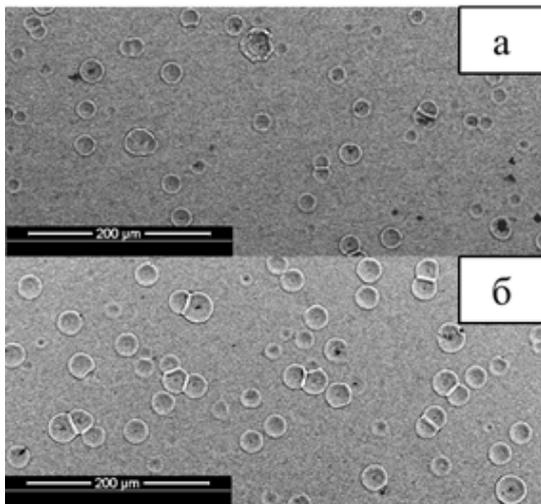


Рис. 1. Топография поверхности стали 12X18H10T после облучения МИИП: а - 1 Дж/см<sup>2</sup>, б - 3 Дж/см<sup>2</sup>

зеренный, а не субзеренный характер, что подтверждается увеличением доли большеугловых границ (БУГ) с 57% до ~ 90%. Помимо изменения структуры в приповерхностном слое происходит фазовое превращение с образованием  $\alpha$  – Fe (ОЦК) (рис. 2в). Для образца, облученного с  $F=3$  Дж/см<sup>2</sup> ДОЭ – анализ не проводился, однако данные РЭМ также подтверждают образование достаточно равноосной СМК структуры с высокой долей БУГ зерен и со средним размером элементов структуры ~ 600 нм (рис. 2г).

Данные испытаний на МКК стали 12X18H10T до и после облучения МИИП представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, при достижении определенного потенциала сталь 12X18H10T переходит в пассивное состояние, которое характеризуется незначительной скоростью растворения. Область пассивации для необлученного состояния начинается при потенциале поляризации порядка -120 мВ, полная пассивация стали происходит при положительном значении потенциала 15 мВ. Для состояний, облученных МИИП наблюдается незначительное смещение области пассивации в сторону положительных значений.

Для облученных МИИП состояний пик пассивации существенно уменьшается по сравнению с исходным необлученным СМК – состоянием. Снижение значения регистрируемых анодных токов для пика реактивации (обратного) свидетельствуют о малой скорости растворения образовавшейся пассивной пленки и о ее стабильности. При этом с увеличением плотности энергии в импульсе оксидная пленка становится более стабильной к растворению.

Стойкость стали 12X18H10T к межкристаллитной коррозии оценивали по коэффициенту реактивации, который определяли как соотношение площади пика пассивации к площади пика реактивации. Согласно ГОСТ 9.914-91, данное соотношение должно быть меньше 0.11, если сталь

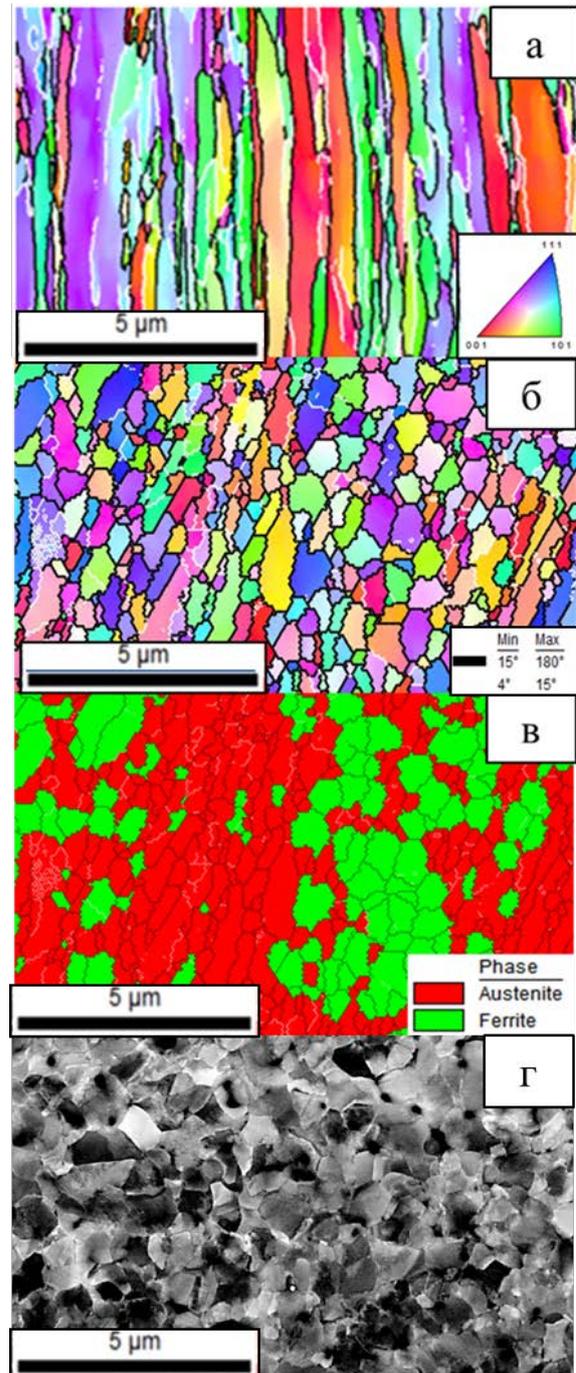


Рис. 2. Карты распределения кристаллографических ориентировок в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГЦК аустенита стали 12X18H10T в исходном состоянии (а) и после воздействия МИИП с  $F=1$  Дж/см<sup>2</sup> (б); карта распределения фаз после МИИП с  $F=1$  Дж/см<sup>2</sup> (в); микроструктура приповерхностного слоя после МИИП с  $F=3$  Дж/см<sup>2</sup> (г)

является стойкой к межкристаллитной коррозии. После облучения МИИП сталь 12X18H10T остается стойкой к межкристаллитной коррозии,  $K_R$  для состояний, облученных с энергией 1 и 3 Дж/см<sup>2</sup>,

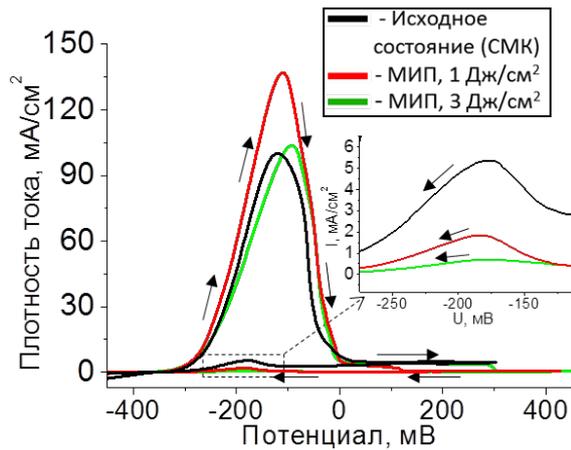


Рис. 3. Поляризационные кривые стали 12X18H10T до и после облучения МИП

уменьшается более чем на порядок по сравнению с коэффициентом реактивации для исходного СМК состояния стали (таблица 4.2). Морфология поверхности образца после испытаний на МКК представлена на рисунке 4.

Таблица 2. Данные коррозионных испытаний

Состояние	КЗ	СМК	1 Дж/см <sup>2</sup> , 1 имп.	3 Дж/см <sup>2</sup> , 1 имп.
$E_{ст}$ , мВ	-370	-364	-383	-387
$K_R$	0.07	0.034	0.006	0.004

где  $E_{ст}$  – стационарный потенциал;  $K_R$  – коэффициент реактивации

Улучшение стойкости стали к межкристаллитной коррозии после поверхностной обработки МИИП, по всей видимости, может быть обусловлено структурно – фазовыми превращениями в приповерхностном слое. Так, измельчение зеренной структуры и повышение плотности границ зерен может приводить к увеличению путей для диффузии к поверхности хрома для создания защитной пассивирующей оксидной пленки [3].

Также в результате воздействия пучка ускоренных ионов возможна абляция с приповерхностного слоя ухудшающих коррозионную стойкость примесных элементов с относительно низкими температурами плавления и испарения (например, Mn и S) [4].

## THE STRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF THE SURFACE LAYERS OF STEEL 12CR18NI10TI IRRADIATED BY HIGH-POWER PULSED ION BEAM

M.V. Zhidkov<sup>1</sup>, M.Yu. Gazizova<sup>1</sup>, A.E. Ligachev<sup>2</sup>, Yu.R. Kolobov<sup>1,3</sup>, G.V. Potemkin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Belgorod State National Research University,

Belgorod, Russia, zhidkov@bsu.edu.ru, smolyakovamarina@bsu.edu.ru

<sup>2</sup>Institute of general physics by A.M. Prohorov of the RAS, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru

<sup>3</sup>Tomsk politechnical university, Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru

Surface topography and structure of subsurface layers of steel 12Kh18N10T after irradiation (high-power ion beam, C<sup>+</sup>, 250 keV) were characterized by scanning electron microscopy. The influence of the impact of HPIB on the corrosion properties of steel was investigated.

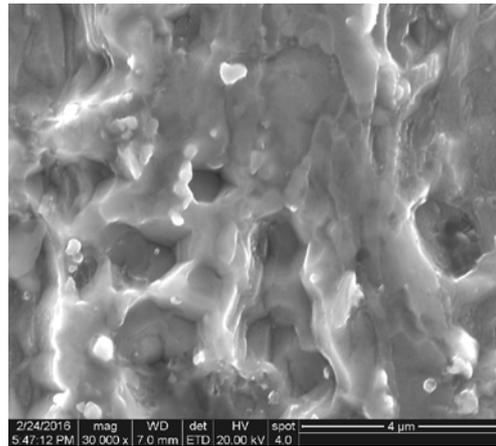


Рис. 4. Морфология поверхности облученного образца стали 12X18H10T (3Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс) после испытаний на межкристаллитную коррозию

### Заключение

Облучение аустенитной стали 12X18H10T 1 импульсом МИИП приводит к появлению на ее поверхности дефектов типа кратеров и модификации структурно – фазового состояния приповерхностного слоя с образованием более равномерной субмикроструктурной структуры с высокой долей большеугловых границ зерен. Фазовый состав приповерхностных слоев стали представлен аустенитом и ферритом. Обнаружено улучшение стойкости стали к межкристаллитной коррозии после поверхностной обработки МИИП.

### Список литературы

1. Remnev G.E., Shulov V.A. Application of high-power ion beams for technology. *Laser and Particle Beams*. 1993. V. 11. № 4. P.707-731.
2. Isakov I.F., Kolodii V.N., Opekunov M.S., Matvienko V.M., Pechenkin S.A., Remnev G.E., Ussov Yu.P. // *Vacuum*. 1999. V. 42. № 1-2. P. 159-162.
3. Ye W., Li Y., Wang F.H. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 4426–4432.
4. Wang X. et al. / *Materials Science and Engineering. A*. 2007. V. 457. P. 84-89.

## СТРУКТУРА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Ж.М. Молдабеков, К. Фермахан  
*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
 Алматы, Казахстан, zhukeshov@physics.kz*

В данной работе представлен анализ структурно-фазовых изменений в образцах нержавеющей стали, обработанных импульсными плазменными потоками. Изучена последовательность фазовых переходов в модифицированных слоях в зависимости от кратности обработки. Изменения в структуре исследуемых конструкционных сталей, связанные с формированием новых фаз и микроискажениями в кристаллической решетке, исследованы методом РСА. Показано, что после обработки разным числом выстрелов в образцах нержавеющей стали происходит плазменное травление и перераспределение кристаллитов.

### Введение

Как известно, обработка импульсными потоками плазмы обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными технологическими процессами термической и химико-термической обработок [1]. Технологии поверхностного упрочнения основаны на модифицирующем воздействии на поверхность металла импульсными потоками плазмы, что радикально меняет ее структуру и свойства [2-6]. Импульсная плазменная обработка является одним из эффективных способов модификации поверхности твердого тела.

Ранее в работах [7, 8] были проанализированы изменения структуры обычных и нержавеющей сталей, обработанных на ускорителе КПУ-30. В обычных углеродистых сталях обнаружено сильное уменьшение размеров кристаллитов при возрастании энергии, в нержавеющей стали этого не происходит. Кроме этого, нитрид железа при воздействии азотной плазмой однозначно идентифицировался только в нержавеющей стали. Таким образом, чтобы выяснить причину упрочнения материалов, необходимо провести исследования на материалах, которые сочетают в себе свойства и углеродистой, и нержавеющей стали, и произведены по одной и той же технологии. Нержавеющая сталь марки AISI 201, в которой никель для стабилизации аустенитной структуры частично заменен на марганец и азот, зарекомендовала себя как эффективный заменитель стандартных хромоникелевых сталей. В данной работе представлен анализ структурно-фазовых изменений в образцах конструкционных сталей, обработанных импульсными плазменными потоками: нержавеющей стали марок AISI 201 и AISI 321.

### Основная часть

Образцы исследуемого материала были подвержены импульсной обработке на коаксиальном плазменном ускорителе КПУ-30 при остаточном давлении воздуха 13.3 Па. При напряжении заряда 20-22 кВ плотность энергии плазменного потока изменялась в диапазоне 14.2-15.4 Дж/см<sup>2</sup>. Во время эксперимента образцы помещались в рабочую камеру на расстоянии 7 см от торца центрального электрода в зону плазменного фокуса.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) можно рассмотреть детально рельеф поверхности в двух видах изображения: на плоско-

сти и в 3D формате. При этом были получены пространственные изображения трех различных областей. В качестве примера на рисунке 1 представлено АСМ-изображение поверхности образца стали 201, подверженной двукратному воздействию плазменного потока.

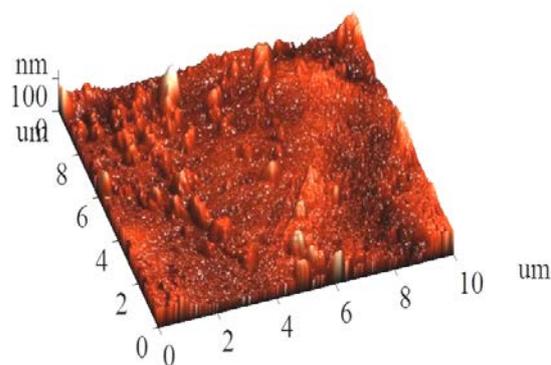


Рис. 1. Поверхность стали 201 после импульсной плазменной обработки (n = 2)

Как показывает анализ данных по 201 стали, при двукратной обработке оплавление поверхности приводит к локальному образованию блистеров, также встречаются участки со столбчатыми кристаллитами, формирующимися в направлении, перпендикулярном к поверхности. Десятикратная обработка приводит к усилению эффекта от двукратной обработки, и столбчатые кристаллиты перемещаются преимущественно к границам зерен (блоков). В работе представлены количественные оценки размеров кристаллитов. АСМ-анализ результатов экспериментов по обработке стали AISI 321 показал, что в отличие от стали марки AISI 201, высота столбчатых кристаллов уже при двукратной обработке намного больше, чем это характерно для стали AISI 201, но так же, как и в случае AISI 201 (n=10), столбчатые кристаллиты преимущественно расположены по границам зерен. На отдельных участках стали AISI 321 так же, как и в стали AISI 201, видны следы блистерообразования. Кроме того, для данной марки стали ни на одном образце не было обнаружено следов расслаивания поверхности, что, по-видимому, для данной стали не характерно. По предварительным результатам можно сделать

выводы, что при определенных параметрах плазменного воздействия модификация структуры поверхности конструкционных сталей посредством оплавления сопровождается разрушением кристаллических связей и плазменным травлением.

Для определения изменения физико-механических свойств в данной работе приведены исследования микротвердости на металлографическом микроскопе «METAVAL» по методу Виккерса. Измерения микротвердости поверхности сталей AISI 201 и AISI 321, обработанных импульсными потоками плазмы проводились на трех участках с различным рельефом поверхности. Сравнивая результаты измерения микротвердости на различных участках двукратно обработанной поверхности с исходной, было установлено, что упрочнение поверхности происходит неравномерно, с наличием локальных участков как с повышенной, так и пониженной твердостью. Если сравнить эти участки с результатами АСМ-анализа, то в первом случае понижение твердости соответствует «расслаиванию» поверхности (1 область), во втором случае – блистерообразованию (2 область), и в третьем случае повышение микротвердости может быть связано с «разравниванием» поверхности и упорядочением размещения столбчатых кристаллитов по всей поверхности участка (3 область).

В результате десятикратной обработки, как показали измерения, упрочнение поверхности на всех трех участках возрастает незначительно (~100 МПа), при этом имеются участки, где микротвердость очень нестабильна (3 область). Сравнивая с результатами АСМ-метода можно предположить, что это может быть связано с перераспределением столбчатых кристаллитов (преимущественное распределение по границам зерен) и увеличением их размера (высоты).

Измерения микротвердости AISI 321, проведенные после двукратной обработки показали ее понижение по сравнению с исходной в значительно большей степени, чем для стали AISI 201, а результаты десятикратной обработки, наоборот, показывают, что характерный рост микротвердости более значителен для AISI 321 (на ~150-300 МПа), чем в случае предыдущей марки стали, но при этом средняя микротвердость намного меньше данных, полученных ранее [7, 9]. Возможно, это связано с формированием блочной структуры, характерной для плазменного травления.

Анализ данных по усредненным значениям микротвердости поверхности обеих марок исследуемых сталей показал, что в среднем больший рост микротвердости характерен для AISI 321 ( $n=10$ ). Несмотря на то, что изменения микротвердости незначительные, тем не менее, они имеют место, кроме того, результаты РЭМ и АСМ показывают наличие оплавления поверхности, это говорит о вероятных структурно-фазовых изменениях при плазменной обработке.

Далее, рассмотрим данные PCA десятикратно обработанной стали марок AISI 201 и AISI 321 образцов. Как показали исследования, в исходном состоянии образцы стали имели ферритную

и аустенитную фазу с параметром кристаллической решетки  $a=0.36057\pm 0.00006$  нм и  $0.35824\pm 0.00006$  нм соответственно. После обработки образец стали 201 имеет две фазы. Одна из этих фаз принадлежит аустениту с параметром кристаллической решетки  $a=0.35958\pm 0.00006$  нм. Параметр аустенита несколько меньше, чем в исходном образце, что может быть связано с искажением кристаллической решетки стали при плазменной обработке. Вторая фаза принадлежит нитриду железа  $FeN_{0.076}$  с параметром решетки  $a=0.36263\pm 0.00007$  нм. При сравнении между собой интенсивностей линий дифракции нитрида железа и аустенита для одинаковых плоскостей можно сделать вывод о том, что нитрид не является преобладающей фазой. Возможно, что нитрид железа находится в приповерхностном слое, а аустенит несколько глубже. В этом случае толщина нитрида мала. Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа подтверждают возможность увеличения микротвердости после обработки поверхности материала импульсной плазмой. При этом упрочнение поверхности может быть связано с формированием в исследуемой стали новой фазы  $FeN_{0.076}$ , как предполагалось в ранних работах [9].

В результате десятикратной обработки плазменными потоками стали AISI 321 при давлении 13.3 Па обнаружены новые фазы – нитрид железа  $FeN_{5.6}$  и, возможно, карбид железа  $Fe_3C$ . Число линий  $Fe_3C$  крайне мало для идентификации. Имеет место уширение линий, принадлежащих нитриду железа, по сравнению с линиями аустенита. Уширение линий нитрида железа связано с искажением решетки нитрида, степень искажения которой увеличивается при увеличении кратности обработки. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, размер кристаллитов аустенита уменьшается больше, чем в 4 раза при кратности обработки  $n=10$  по сравнению с необработанной сталью AISI 321. Причем после десятикратной обработки размер кристаллитов обеих фаз одинаков. Следовательно, многократная импульсная плазменная обработка наиболее эффективна для измельчения кристаллитов аустенита и, особенно, нитрида железа так же, как и в случае стали AISI 201.

### Заключение

По результатам выполненных работ можно сделать выводы, что обработка импульсными потоками плазмы приводит к структурно-фазовым изменениям и дефектообразованием. Во-первых, после обработки происходит плазменное травление, перераспределение кристаллитов по границам зерна. Во-вторых, при многократной обработке ( $n=10$ ) исследуемых образцов твердость поверхности увеличивается, причем для стали марки 321 эффект более выражен, чем для марки 201. Модификация свойств связывается с формированием новой фазы – нитрида железа, а также микроискажениями в кристаллической решетке, что может быть ответственным за упрочнение.

**Список литературы**

1. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.G.* Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994. 450 p.
2. *Piekoszewski J.* // NUKLEONIKA. 2000. V. 45 (3). P. 193-197.
3. *Richter E.* // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 158-159. P. 324-327.
4. *Tomida S., Nakata K.* // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 174-175. P. 559-563.
5. *Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т.* Модификация мате-

- риалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ, 2013. 248 с.
6. *Ugllov V.V., Kuleshov A.K., Soldatenko E.A., Koval N.N., Ivanov Yu.F., Teresov A.D.* // Surface and Coatings Technology, 2012. V. 206, Iss. 11-12, P. 2972-2976.
  7. *Жукешов А.М.* // Известия НАН РК, серия физико-математическая. 2013. № 2. С. 71-74.
  8. *Zhukeshov A.* // Journal of Physics. Conference series. 2007. V. 63. P. 012014.
  9. *Жукешов А.М., Габдуллина А.Т.* // Вестник НЯЦ РК. 2007. № 2. С. 28-31.

**STRUCTURE OF THE STAINLESS STEEL AFTER PULSE PLASMA FLOW RADIATION**

A.M. Zhukeshov, A.T. Gabdullina, A.U. Amrenova, M.M. Moldabekov, K. Fermakhan  
*Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, Zhukeshov@physics.kz*

Surface hardening technologies are based on a modifying effect on the metal surface by pulsed energy, radically changes its structure and properties. Pulsed plasma treatment is one of the effective methods for modifying the surface of a solid. Earlier the changes of structure of ordinary and stainless steels were made by processing on the KPU-30 accelerator. In ordinary carbon steels, a strong decrease in the crystallite size is observed with increasing energy, this does not occur in stainless steels. In addition, iron nitride under the influence of nitrogen plasma was uniquely identified only in stainless steel. Thus, in order to find out the reason for the hardening of materials, it is necessary to conduct research on materials that combines the properties of both carbonaceous and stainless steel, and produced by the same technology. This paper presents an analysis of structural-phase changes in samples of AISI 321 (12X18H10T) and AISI 201 (12X15Г9НД) stainless steel samples treated with pulsed plasma streams. The sequence of phase transitions in modified layers is studied depending on the multiplicity of the treatment. It is shown that after processing with a small number of shots ( $n = 2$ ), plasma etching and redistribution of crystallites occur in stainless steel samples. With a tenfold processing, the structure of the near-surface layer becomes more ordered, nanoscale columnar blocks appear uniformly along the surface and their tracks are located predominantly along the grain boundaries. Changes in the structure of the structural steels being studied, related to the formation of new phases and microarrays in the crystal lattice, have been studied by the X-ray diffraction method. According to the results of the performed work, it can be concluded that processing by impulse plasma flows leads to structural-phase changes and defect formation.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

М.М. Мырзабекова, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов, М.Т. Габдуллин  
*Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа  
при Казахском национальном университете имени аль-Фараби,  
аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан,*

*markizat.myrzabekova@gmail.com, quasisensus@mail.ru, solar\_neo@mail.ru, gabdullin@physics.kz*

Благодаря своим свойствам графен является одним из наиболее популярных двумерных материалов. Однако существует ряд препятствий, затрудняющих начало его широкого применения в электронике, в частности, сложность синтеза больших площадей высокого качества, а также нулевая ширина запрещенной зоны. В то же время функционализированный графен - оксид графена (graphene oxide - GO) обладает несколькими перспективными преимуществами: процесс производства GO довольно прост и применим даже для получения больших количеств, кроме того, существует ряд методов для его восстановления, которые позволяют достигать электро- и теплопроводных свойств, близких к исходному графену. В данной работе представлены результаты ступенчатой модификации тонких пленок GO с помощью различных доз электронного облучения. Методом атомно-силовой микроскопии было обнаружено существенное уменьшение толщины исследуемых образцов после облучения. Подобное поведение может быть связано с частичным восстановлением оксида графена, поскольку данные рентгеновской дифракции также демонстрируют разницу в межплоскостных расстояниях для графита, GO и восстановленного GO. Другим важным подтверждением процесса восстановления в результате облучения является ступенчатое сокращение содержания кислорода в образцах GO, подверженных различным дозам электронного облучения, данные о котором были получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Таким образом, данные результаты можно использовать для модификации пленок оксида графена, а варьируя дозой облучения, достигать различных степеней восстановления и, соответственно, различных значений проводимости.

**Введение**

Графен привлекает большой интерес в качестве перспективного материала для будущих технологий. Однако на сегодняшний день не удалось разработать универсальный, быстрый и эффек-

тивный метод для его производства. Наиболее широко используемыми методами являются химическое парофазное осаждение (CVD), лазерная абляция графитовой мишени, электродуговой разряд между графитовыми электродами и раз-

личные химические методы. В данной работе рассматривается получение графена и мало-слоистого графена в результате процесса восстановления оксида графена.

В отличие от графена GO содержит такие функциональные группы как гидроксильные и эпоксидные вдоль базовой плоскости, карбонильные и карбоксильные по краям слоев [1]. Этот факт является причиной свойств, отличающих GO от графена, а также усложняет процесс его применения. Поэтому требуется химическое восстановление (reduction), т.е. получение восстановленного оксида графена R-GO. На сегодняшний день предложены различные методы восстановления оксида графена с помощью гидразина, термической обработки и восстановления в результате подачи напряжения. Однако все известные методы не позволяют достичь полного восстановления электрических и структурных характеристик графена. Например, в результате высокотемпературной обработки происходит повреждение структуры графеновых листов, приводящая к существенной потере массы и ухудшению механической прочности [2]. Тем не менее, оксид графена рассматривается как перспективный материал в качестве прекурсора для получения графена, а восстановленный оксид графена уже используется в производстве батарей, суперконденсаторов, а также в биомедицине и разработке печатной графеновой электроники [3-4].

В данной работе предлагается нетоксичный метод восстановления оксида графена в результате облучения электронным пучком. Преимущество данного метода заключается в локальной обработке пленок оксида графена, которая позволяет формировать модифицированные области заданных размеров. Кроме того, варьируя дозой облучения, возможно получить области различной степени восстановления и, соответственно, обладающих различными электрическими свойствами.

### Основная часть

Для проведения исследований водная суспензия оксида графена тонким слоем наносилась на подложку Si/SiO<sub>2</sub>. Далее, с помощью оптического микроскопа проводился поиск однородных по толщине и больших по площади слоев GO. Толщина выделенных образцов определялась с помощью атомно-силового микроскопа (Solver Spectrum, NT-MDT). На рисунке 1 представлено АСМ изображение фрагмента GO, исходная толщина которого составила 90 нм.

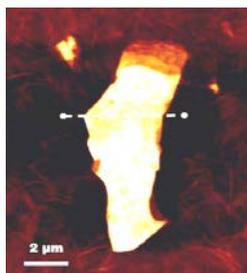


Рис. 1. АСМ изображение пленки оксида графена

На следующем этапе проводилось облучение данного образца на базе сканирующего электронного микроскопа (Quanta 200i 3D, FEI) электронным пучком с энергией 15 кэВ и дозой 10<sup>18</sup> эл/см<sup>2</sup>. Повторный анализ с помощью АСМ показал, что толщина образца сократилась до 70 нм.

Для выявления зависимости дозы облучения на изменение толщины образца было проведено ступенчатое облучение образца GO с исходной толщиной 80 нм дозами 10<sup>17</sup>, 10<sup>19</sup>, 10<sup>21</sup> эл/см<sup>2</sup>. На рисунке 2 представлено АСМ изображение и профиль толщины, демонстрирующие ступенчатое изменение толщины на 10, 10 и 5 нм, соответственно.

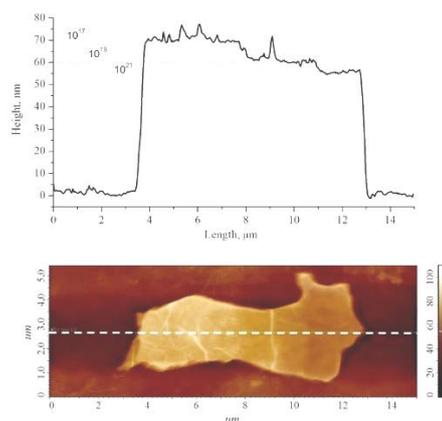


Рис. 2. АСМ изображение и профиль высоты образца GO после облучения электронным пучком с различными дозами

Известно, что межслоистое расстояние в пиро-литическом графите составляет 0.34 нм, но в ходе получения оксида графена происходит интеркаляция различных соединений в межслоистое пространство, что увеличивает данное значение. В нашем случае по данным рентгеновской дифрактометрии исходного оксида графена, межслоистое расстояние составляет 0.75 нм. Поэтому наблюдаемое в результате облучения изменение толщины объясняется процессом восстановления оксида графена в результате удаления функциональных групп не только с поверхности, но и из межслоистого расстояния.

Из рисунка 3, на котором представлены результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образцов оксида графена до и после электронного облучения разными дозами, видно, что концентрация кислорода в образцах сокращается на 14%. В то же время концентрация углерода остается практически неизменной, что говорит о том, что при используемых параметрах облучения не происходит распыление основной кристаллической решетки графена.

В данной работе мы предлагаем следующий механизм процесса восстановления оксида графена под действием электронного облучения. Поскольку используемый в данной работе оксид графена получен из водной суспензии, то он содержит существенное количество адсорбированной воды на поверхности и в межслоистом пространстве.

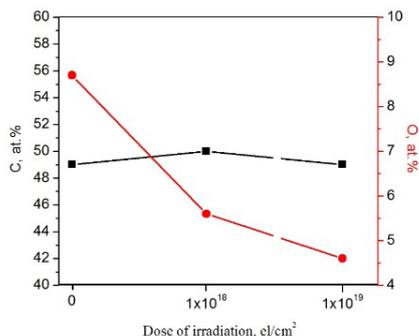


Рис. 3. Зависимость процентного содержания кислорода и углерода в образцах оксида графена до и после облучения

Предполагается, что под воздействием электронного пучка происходит разложение воды. Формируемые при этом  $H^+$  и  $OH^-$  ионы взаимодействуют с карбоксильными и гидроксильными группами GO и, формируя летучие соединения, интенсивно покидают образец в связи с разреженной атмосферой of SEM chamber. Давление в SEM chamber равно  $3 \cdot 10^{-3}$  Па, что дополнительно способствует удалению воды с GO. Это подтверждается данными измерения массы до и после помещения в камеру СЭМ, 9.6 мг и 8.9 мг соответственно. Таким образом, вакуумная среда уменьшают массу оксида графена на 7.3%.

## REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE UNDER ELECTRON IRRADIATION

Markizat Myrzabekova, Renata Nemkayeva, Nazim Guseinov, Maratbek Gabdullin  
National nanotechnological laboratory of open type

at al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

markizat.myrzabekova@gmail.com, quasisensus@mail.ru, solar\_neo@mail.ru, gabdullin@physics.kz

Graphene is one of the famous 2D materials due to its unique properties. However, there are several obstacles that constrain its wide application in electronics, namely difficulty in synthesis of high quality graphene with large area as well as zero band gap in electronic structure. At the same time, graphene's first counterpart - graphene oxide (GO) - has at least two attractive advantages: it is easy to produce GO even in large amounts and there are several methods of its reduction, which increase its electrical and thermal properties.

In this work, we report the results of stepwise modification of thin GO film using different doses of electron irradiation. Using atomic-force microscopy, it was detected sufficient decrease in the thickness of GO film after irradiation. Such behavior can be associated with the partial reduction, as XRD data also showed the differences between the interplanar spaces in graphite, GO and reduced GO. Another important confirmation of irradiation-induced reduction is a stepwise decrease of oxygen content in GO fragments processed by different doses of electron irradiation, which was proved by energy dispersive spectroscopy. Thus, reported results can be used for precise modification of graphene oxide films and by tuning irradiation dose one can reach different degrees of reduction and correspondingly different values of conductivity.

## Заключение

Образцы оксида графена подвергались электронному облучению с разными дозами. В результате этого наблюдалось существенное уменьшение толщины и процентного содержания кислорода пропорционально дозе облучения, что объясняется процессом восстановления и уменьшения межслойного расстояния. Таким образом, в работе показана возможность прецизионного восстановления оксида графена с помощью электронного облучения, при этом варьирование дозой позволяет контролировать степень восстановления и, соответственно, электропроводность получаемого материала.

## Список литературы

1. Dreyer D.R., Todd A.D., Bielawski C.W. Harnessing the chemistry of graphene oxide // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5288–5301.
2. Reduced Graphene Oxide: Properties, Applications and Production Methods - www.azonano.com
3. Zheng J., Liu H., Wu B., Guo Y., Wu T., Yu G., Liu Y., Zhu D. Production of graphene nanospheres by annealing of graphene oxide in solution // Nano Research. 2011. № 4. P. 705-711.
4. Dai B., Fu L., Liao L., Liu N., Yan K., Chen Y., Liu Z. High-quality single-layer graphene via reparative reduction of graphene oxide // Nano Research. 2011. № 4. P. 434-439.

## ИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА И ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ГЕРМАНИЯ

Г.Д. Ивлев<sup>1)</sup>, С.Л. Прокопьев<sup>1)</sup>, Е.И. Гацкевич<sup>2)</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, ivlev-1947@mail.ru

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет,

пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, gatskevich\_elena@bk.ru

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского КазНЦ РАН,

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, fiak@kfti.knc.ru

Проводилась кристаллизация тонкопленочного германия с примесью сурьмы под действием наносекундного излучения рубинового лазера. Исследована лазерно-индуцированная проводимость (ЛП) исходной пленки a-Ge:Sb, осажденной на сапфировую подложку методом ионно-лучевого распыления составной мишени, и поликристаллических слоев n<sup>+</sup>-Ge:Sb, сформированных лазерной обработкой a-Ge:Sb. Установлены зависимости отклика ЛП от плотности энергии возбуждающего излучения и от энергетического режима лазерной обработки.

### Введение

Импульсная лазерная обработка (ИЛО) является эффективным методом модификации различных материалов [1] и исследования их поведения в условиях существенного отклонения от термодинамического равновесия, свойственных импульсному воздействию высокоэнергетических потоков наносекундного лазерного излучения.

Изучение эффектов наносекундной ИЛО тонкопленочного германия [2-4] вызывает интерес как с научной, так и с практической точек зрения в плане применения метода ИЛО для формирования напряженных и сильно легированных слоев этого полупроводника в технологии микро- и оптоэлектронных приборных структур. Показано [4], что ИЛО тонких пленок аморфного германия с содержанием примеси сурьмы до 1 ат.% (a-Ge:Sb) позволяет формировать поликристаллические слои n<sup>+</sup>-Ge:Sb (pc-Ge:Sb) на кварце, характеризующиеся весьма высокой концентрацией электронов проводимости  $\sim 5.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Цель данной работы заключается в формировании слоев pc-Ge:Sb (n<sup>+</sup>-Ge:Sb) на сапфире (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в ряде энергетических режимов ИЛО гетеросистемы a-Ge:Sb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исследовании нестационарной проводимости тонких пленок a-Ge:Sb и pc-Ge:Sb, возбуждаемой нанопульсным лазерным излучением.

### Основная часть

Образец a-Ge:Sb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был приготовлен методом ионно-лучевого распыления составной мишени, представляющей собой пластину диаметром 60 мм из высокоомного монокристалла p-Ge с прикрепленными на ней таблетками Sb диаметром 3 мм, количество которых подбиралось исходя из заданной (0.5 ат.%) концентрации примеси в пленке германия. Пленку толщиной 0.25 мкм формировали на полированной сапфировой подложке в вакуумной камере ( $p \sim 2 \cdot 10^{-4}$  Торр) при распылении указанной мишени широкоапертурным пучком ионов Xe<sup>+</sup> (энергия 1.3 кэВ) при плотности ионного тока 150 мкА/см<sup>2</sup>. ИЛО слоя a-Ge:Sb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась моноимпульсным излучением рубинового лазера на установке, схема

которой приведена в работе [2]. Длительность импульса составляла 75 нс по уровню 0.5, неравномерность распределения энергии по облучаемой зоне диаметром 4 мм не превышала  $\pm 5\%$ . Лазерно-индуцированная проводимость (ЛП) исходной пленки и зон ИЛО исследовалась при возбуждении ее значительно ослабленным излучением этого же лазера.

Для тестирования ЛП на зоны ИЛО и необлученную поверхность образца (рис. 1) были попарно нанесены тонкослойные контакты из серебряной пасты, представляющие собой параллельные полоски, разделенные миллиметровым промежутком пленки. Окружностями на фотографии обозначены некоторые из зон ИЛО. Пара контактов в верхней части пластины нанесена на исходную пленку a-Ge.

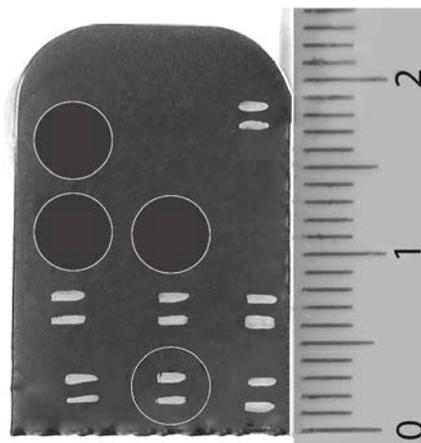


Рис. 1. Фотография образца a-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Регистрировались осциллограммы сигнала ЛП, подаваемого на вход осциллографа В-424. Сигнал снимался с нагрузочного резистора  $R_n = 50 \text{ Ом}$ , включенного последовательно с тестируемой межконтактной областью пленки, обладающей величиной сопротивления  $R_{mk}$ . На электрической цепочке  $R_n - R_{mk}$  с параллельно подключенным к ней блокировочным конденсатором емкостью 0.5 мкФ задавалось напряжение  $U_k$ . При те-

стировании ЛП исходной пленки a-Ge:Sb величина  $U_k$  составляла 50 В, а соответствующий ей ток  $I_{mk}$  в межконтактной области пленки – 0.3 мА ( $R_{mk} \sim 170$  кОм). Исследование ЛП модифицированных областей пленки (зон ИЛО) проводилось при напряжении  $U_k \leq 3$  В; ток  $I_{mk}$  был менее 6 мА.

Исходная пленка a-Ge:Sb и зоны ИЛО, сформированные на исследуемом образце при плотностях энергии  $W$  в лазерном импульсе от 0.25 до 1.1 Дж/см<sup>2</sup>, предварительно тестировались на установке измерения спектров фотопроводимости (ФП) полупроводниковых структур, использованной ранее [5] для исследования ФП лазерномодифицированных эпитаксиальных слоев Si-Ge/Si. Однако отклик ФП не наблюдался как от исходной, так и от модифицированных пленок германия. Плотность мощности возбуждающего излучения (от лампы СИ-100), длина волны которого сканировалась монохроматором МДР-12У в спектральном интервале 0.6-1.8 мкм, была менее 10 мВт/см<sup>2</sup>. В данном эксперименте минимальная при регистрации отклика ЛП плотность энергии  $W_{лп}$  в возбуждающем лазерном импульсе (ЛИ), соответствующая аппаратному соотношению сигнал/шум равному единице, составляла примерно 1 мДж/см<sup>2</sup>.

Представленные на рисунке 2 осциллограммы (1-3) характеризуют динамику инициируемого тока проводимости пленки a-Ge:Sb  $I_{лп}(t)$  с временной привязкой к возбуждающему ЛИ. Они взяты из серии осциллограмм, полученных при тестировании одного и того же межконтактного промежутка исходной пленки (рис. 1) с последовательным повышением величины  $W_{лп}$  от импульса к импульсу. В результате обработки этой серии измерений установлена зависимость пиковой величины тока  $I_{лп}$  от величины  $W_{лп}$  (рис. 3; 1), согласно которой по мере повышения  $W_{лп}$  максимум сигнала ЛП увеличивается, следуя почти линейной зависимости (до  $W_{лп} \approx 50$  мДж/см<sup>2</sup>). Динамика отклика ЛП (рис. 2; осц. 1 и 2) при этом, в основном, описывает форму ЛИ. Качественно иной (и наибольший) сигнал ЛП (рис. 2; осц. 3) наблюдается при  $W_{лп} = 65$  мДж/см<sup>2</sup>. Возбуждение ЛП в этой ситуации сопровождается динамическим изменением структурного/фазового состояния a-Ge:Sb вследствие значительного роста под действием ЛИ температуры тестируемой области пленки. Дальнейшее повышение  $W_{лп}$  приводит к падению отклика ЛП (рис. 3; 1).

В указанном выше интервале изменения энергетического режима модификации a-Ge:Sb время существования жидкой фазы германия (l-Ge), равное времени повышенной отражательной способности зоны ИЛО [2], составляет 0.1-0.2 мкс в зависимости от  $W$ . То есть, модификация пленки есть результат лазерно-индуцированных фазовых превращений a-Ge  $\rightarrow$  l-Ge  $\rightarrow$  pc-Ge, приводящих к новому структурному состоянию германия. Оно характеризуется, в частности, средним размером зерен pc-Ge, который возрастает с увеличением времени кристаллизации l-Ge, т.е. с повышением  $W$ .

Максимум сигналов ЛП (рис. 1; 4 – 6) лазерномодифицированных областей пленки, различающихся по структурному состоянию pc-Ge:Sb,

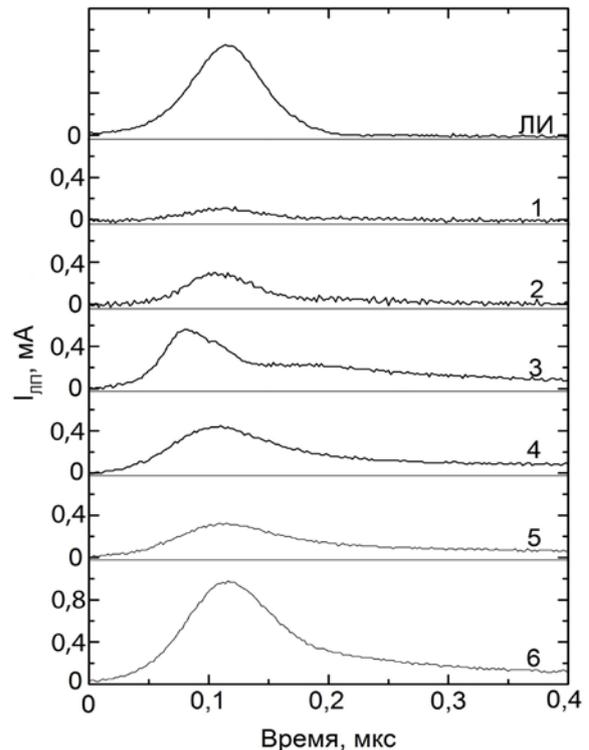


Рис. 2. Осциллограммы сигнала ЛП исходной пленки Ge:Sb (1-3), полученные при плотностях энергии  $W_{лп} = 12$  (1), 20 (2) и 65 мДж/см<sup>2</sup> (3), и областей ИЛО:  $W = 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> (4;  $W_{лп} = 45$  мДж/см<sup>2</sup>, 0.96 (5; 45) и 1.1 Дж/см<sup>2</sup> (6; 25 мДж/см<sup>2</sup>)

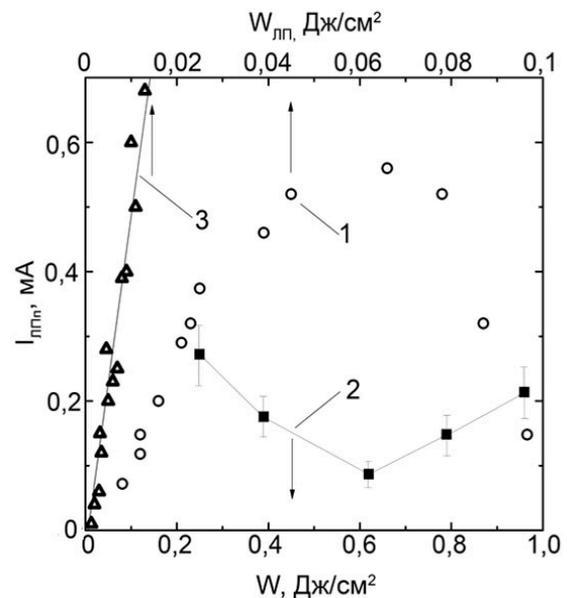


Рис. 3. Максимум ( $I_{лп}$ ) сигнала ЛП исходной пленки германия (1) и модифицированной при  $W = 1.1$  Дж/см<sup>2</sup> (3) в зависимости от плотности энергии ЛИ  $W_{лп}$  и изменение  $I_{лп}$  ( $W_{лп} = 25$  мДж/см<sup>2</sup>) в зависимости от энергетического режима ИЛО a-Ge:Sb (2)

неоднозначно зависит от режима ИЛО, о чем свидетельствует установленная зависимость  $I_{лп}(W)$  (рис. 3; 2 - вертикальными отрезками обозначен разброс измеренных значений максимума сигнала  $I_{лп}(t)$  относительно среднего из четырех измерений). С переходом от одной тестируемой

зоны ИЛО к другой (по мере увеличения  $W$  от 0.25 до 1.1 Дж/см<sup>2</sup>) величина  $I_{\text{ЛП}}$ , измеряемая при одинаковой энергии возбуждения ЛП 25 мДж/см<sup>2</sup>, сначала уменьшается до минимума ~ 0.1 мА, затем возрастает. Примечателен аналогичный характер изменения слоевого сопротивления пленки Ge:Sb в зависимости от величины  $W$ , установленный в эксперименте [4] с подобными объектом исследования и условиями ИЛО. Минимальное слоевое сопротивление ~ 0.1 кОм/кв. достигалось при ИЛО пленки с плотностью энергии 0.8 Дж/см<sup>2</sup>.

Наименьшим откликом ЛП в данном эксперименте характеризуется зона ИЛО, сформированная при  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>, наибольшим – при энергии 1.1 Дж/см<sup>2</sup>, когда в процессе ИЛО достигается эффективное плавление  $\alpha$ -Ge:Sb со значительным нагревом жидкой фазы и происходит более длительная кристаллизация пленки, приводящая, наиболее вероятно, к образованию крупнозернистого  $\rho$ -Ge:Sb. Максимум сигнала ЛП этой зоны ИЛО согласно измеренной зависимости  $I_{\text{ЛП}}(W_{\text{ЛП}})$  (рис. 3; 3) возрастает пропорционально плотности энергии возбуждающего ЛИ и при  $W_{\text{ЛП}} = 25$  мДж/см<sup>2</sup> он многократно выше в сравнении с величиной  $I_{\text{ЛП}}$  остальных областей ИЛО.

Исходя из того, что наблюдаемое динамическое уменьшение межконтактного сопротивления пленок  $R_{\text{МК}}$  при тестировании ЛП может быть вызвано тепловым действием ЛИ, провели контрольные измерения  $R_{\text{МК}}$  при повышении температуры образца (помещенного в термостат) от 20 до 50 °С. Согласно измерениям относительное изменение  $\Delta R_{\text{МК}}/R_{\text{МК}}$  ( $R_{\text{МК}} < 0,6$  кОм), соответствующее  $\Delta T = 30$  градусов, составило для разных зон ИЛО от -8.5 % до -15 %.

В этой связи было проведено численное моделирование нагрева пленки при тестировании ЛП. Методом конечных разностей по алгоритму [6] решалось одномерное нелинейное уравнение теплопроводности, описывающее пространственно-временную эволюцию температуры в рассматриваемой системе пленка/подложка. Из расчетов, в частности, следует, что повышение  $\Delta T$  температуры поверхности пленки (относительно начальной  $T_0 = 295$  К) к моменту наибольшего нагрева во время действия ЛИ возрастает по мере увеличения  $W_{\text{ЛП}}$  с коэффициентом пропорцио-

нальности ~ 7.5 и 4.5 К·см<sup>2</sup>·мДж<sup>-1</sup> для аморфной и кристаллической пленок Ge, соответственно. То есть, при минимальных для регистрации отклика ЛП значениях  $W_{\text{ЛП}}$  возможный нагрев пленки может составлять десятки градусов. Отсюда можно заключить, что наблюдаемый эффект динамического возрастания проводимости пленок обусловлен преимущественно тепловым действием лазерного излучения.

### Заключение

В результате проведенного исследования получена совокупность данных, характеризующих лазерно-индуцированную проводимость исходной пленки аморфного Ge:Sb на сапфире, осажденной методом ионно-лучевого распыления составной мишени, и поликристаллических слоев  $n^+$ -Ge:Sb, сформированных моноимпульсной лазерной обработкой  $\alpha$ -Ge:Sb. Установлены зависимости отклика ЛП от плотности энергии возбуждающего наносекундного излучения и от режима лазерной обработки.

Авторы выражают благодарность Н.М. Казюцицу и М.С. Русецкому за тестирование фотопроводимости исследуемого объекта.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ по проекту № Ф16Р-069 и частично РФФИ по гранту № 16-52-000-21.

### Список литературы

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Под ред. Поута Дж. М., Фоти Г., Джекобсона Д.К., М.: Машиностроение. 1987. 424 с.
2. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 3. С. 89-95.
3. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 6. С. 746-752.
4. Batalov R.I., Bayazitov R.M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 395102 (7pp).
5. Ивлев Г.Д., Казюциц Н.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 23. С. 6-14.
6. Гацкевич Е.И., Ивлев Г.Д., Людчик О.Р. // Труды XXVI Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 4 – 9 июля 2016 г.), под. ред. проф. Бондаренко Г.Г., М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2016. С. 116 – 122.

## PULSED LASER PROCESSING AND LASER-INDUCED CONDUCTIVITY OF THIN FILM GERMANIUM

G. Ivlev<sup>1</sup>, S. Prakopyeu<sup>1</sup>, E. Gatskevich<sup>2</sup>, I. Faizrahmanov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, ivlev-1947@mail.ru

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University,

65 Nezavisimosti ave., 220013 Minsk, Belarus, gatskevich\_elena@bk.ru

<sup>3</sup>E.K. Zavoysskii Kazan Physical-Technical Institute of RAS,

10/7 Sibirsky Tract, 420029 Kazan, Russia, fiak@kfti.knc.ru

Crystallization of thin film germanium with stibium dopant was realized by nanopulsed ruby laser irradiation ( $\lambda = 0,69$   $\mu\text{m}$ , 75 ns FWHM) at the laser energy density from 0,25 to 1,1 J/cm<sup>2</sup>. Laser-induced conductivity (LiC) of the  $\alpha$ -Ge:Sb film formed on sapphire substrate by Xe<sup>+</sup> ion-beam sputtering of a composite target and polycrystalline  $n^+$ -Ge:Sb layers formed by the laser processing of the  $\alpha$ -Ge:Sb film were investigated. The dependences of LiC response on the energy density of excitation radiation and on the energy regimes of the laser treatments were determined. The LiC effect is predominantly caused by the thermal effect of laser radiation.

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.К. Павлов, Г.Е. Ремнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия,  
konusov@hvd.tpu.ru, kabyshev@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com

Улучшение эксплуатационных характеристик диэлектриков достигается применением ионного облучения (ИО) с последующим термическим или радиационным отжигом для аннигиляции радиационных дефектов (РД) и формирования комплексов из имплантированных ионов и РД. Короткоимпульсная имплантация (КИИ) ионов сопровождается нагревом приповерхностных слоев, обеспечивает одновременный отжиг РД, преобразование и стабилизацию комплексов РД, что отражается на свойствах материалов. В работе исследованы электрические и оптические характеристики пиролитического нитрида бора (ПНБ) после облучения ионами углерода в режимах мощного ионного пучка и высокоинтенсивной КИИ, рассмотрены вероятные причины изменения свойств. Спектры поглощения свидетельствуют о доминирующем влиянии статического беспорядка, обусловленного РД. После облучения на поверхности ПНБ формируется новый полупроводниковый материал, обладающий максимальной шириной запрещенной зоны 3.3-3.45 эВ, ее текущей величиной 2.65–2.83 эВ для прямых разрешенных переходов и 1.1-1.8 эВ для непрямых переходов и экспоненциальным краем поглощения при энергии 1.3-2.6 эВ и 2.6-3.3 эВ. Оптическое поглощение и электроперенос обусловлены РД типа анионных вакансий и их простейшими комплексами.

### Введение

Графитоподобный гексагональный нитрид бора h-BN, полученный методом газофазного осаждения, является высокодисперсным поликристаллическим материалом с ярко выраженной аксиальной текстурой [1-3]. Малый атомный номер и высокая радиационная стойкость делают BN материалом, имеющим многофункциональное значение [3-6]. Природа и структура локализованных в запрещенной зоне (ЗЗ) состояний существующих до облучения биографических дефектов (БД) и радиационных дефектов (РД), введенных при облучении и их природа изучены недостаточно.

Улучшение свойств диэлектриков достигается применением ионного облучения (ИО) с последующим термическим или радиационным отжигом для аннигиляции РД и перераспределения внедренных примесных ионов в приповерхностных слоях [8-10]. Это стимулирует изучение структуры РД и их комплексов, искажающих электронное строение материалов и формирующих в ЗЗ сложный спектр локализованных состояний (ЛС) [8-11]. Такие исследования требуют подходов с использованием обобщенных микроскопических параметров, характеризующих структурный беспорядок в целом [11, 12]. Короткоимпульсная имплантация ионов (КИИ) сопровождается нагревом поверхности, обеспечивает отжиг РД и стабилизацию комплексов из РД [13, 14].

Целью работы является исследование оптических и электрических характеристик пиролитического нитрида бора (ПНБ) до и после облучения в режимах мощного ионного пучка (МИП) и высокоинтенсивной КИИ.

### Результаты и их обсуждение

Облучение пластин ПНБ толщиной 0.01-0.05 см проводилось на ускорителе ионов ТЕМП в режимах КИИ [13, 14] (ионы углерода ~ 70 % и протоны ~ 30 %, энергия ионов  $E_i \sim 250$  кэВ, плотность энергии в пучке  $J = 0.2-0.3$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов  $n = 100-300$ ) и МИП при  $J = 2-2.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 3-20$ . Перед облучением на некоторые образцы ПНБ нане-

сился предслой графита. Облучение формирует только слабопроводящие слои n- и p-типа с электропроводностью не выше  $10^{-14}$  См и низкой фотопроводимостью ( $\leq 10^{-12}$  См). Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$ , рассчитанные из спектров диффузного отражения [8-11], аппроксимировались правилом Урбаха  $\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U)$  с целью определения характеристик ЛС, распределенных в ЗЗ h-BN. Энергия Урбаха  $E_U$  и множитель  $\alpha_0$  рассчитаны в интервалах энергии  $h\nu$ . Параметры межзонного поглощения определялись при аппроксимации спектров законом  $\alpha \cdot h\nu = B(h\nu - E_g^m)^m$ , где  $m = 1/2$  и  $2$  для прямых и непрямых разрешенных переходов через оптические щели  $E_g$  и  $E_g^0$ .

Спектры  $\alpha(h\nu)$  ПНБ обусловлены переходами между ЛС в ЗЗ h-BN ( $E_g^0 = 5.27$  эВ ( $N_C - N_V$ ) и  $E_g^m = 4.65$  эВ ( $M_C - N_V$ ) [15]) БД (рис. 1, кривая 1), природа которых обсуждена в [15, 16]. Спектры  $\alpha(h\nu)$  аппроксимированы разложением на гауссовы кривые, соответствующие анионным вакансиям  $V_N$ , их кластерам: дивакансиям  $2-V_N$  и тривакансиям  $3-V_N$  [15], дефектам замещения  $C_N$ ,  $S_N$  и примесно-вакансионным комплексам (ПВК)  $V_N - C$  (рис. 1) [9, 10, 16]. Край поглощения  $h\nu \sim 4$  эВ размыт вследствие высокой концентрации дефектов  $N \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, обладающих глубокими уровнями в ЗЗ, и их взаимодействия с состояниями разрешенных зон [7-10, 16].

В ПНБ, облученном  $\gamma$ -квантами, электронами, нейтронами и протонами, доминируют локальные центры РД [7, 15]. После ИО спектр РД усложнен за счет формирования ПВК, что изменяет структурный беспорядок и электронное строение BN более значительно. Уровень Ферми смещается как вследствие химического легирования BN, так и дефектообразования. Пространственная локализация ионов создают повышенную концентрацию РД до  $N_i > 10^{20}$  см<sup>-3</sup> с непрерывным распределением ЛС в ЗЗ (рис. 1) [8-11]. После ИО ПНБ в частотно-импульсном режиме (ЧИР) ( $E_i = 50-150$  кэВ,  $j = 10^{-2}-10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>,  $\Phi = 10^{14}-10^{17}$  см<sup>-2</sup>) доминирует непрерывный спектр ЛС РД в ЗЗ  $N(\epsilon)$  (рис. 1) [8-11]. После КИИ и МИП влияние непрерывного спектра усиливается (рис. 1). Подобие

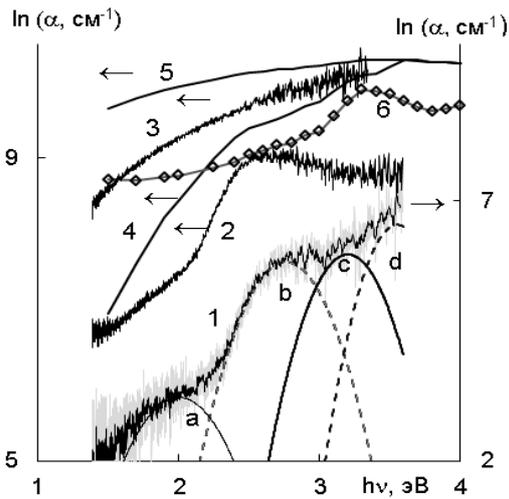


Рис. 1. Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  ПНБ до (1) и после облучения в режимах КИИ ( $n=100$ ) (2) и МИП ( $n=20$ ) (3) и в ЧИР при  $\Phi=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (4),  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (5) и  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  (6) до (4, 5) и после отжига при  $T_{\text{отж}}=1300 \text{ К}$  (6). Разложение кривой (1) проведено на элементарные гауссовы кривые с центрами  $\varepsilon=2.0 \text{ эВ}$  (а) ( $2V_N$ ),  $2.76 \text{ эВ}$  (б) ( $3V_N$ ),  $3.2 \text{ эВ}$  (с) ( $2V_N$ ) и  $3.55 \text{ эВ}$  (д) (ПВК)

спектров после КИИ, МИП и ЧИР свидетельствует о близкой природе оптических РД (рис. 1). Усиление влияния непрерывного спектра ЛС после МИП по сравнению с КИИ обусловлено более эффективным разупорядочением материала РД, ПВК и влиянием радиационного отжига (рис. 1). Дефектообразование для всех режимов ИО возрастает с уменьшением глубины ЛС РД в ЗЗ, судя по относительным спектрам  $\alpha(h\nu)/\alpha_0(h\nu)$  ( $\alpha_0$ —до облучения) (рис.1). Происходит перераспределение ЛС от центра ЗЗ (при  $\varepsilon \sim 2.5 \text{ эВ}$ ) к валентной зоне (ВЗ) или зоне проводимости (ЗП), аналогично тому, как после ИО ПНБ и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ЧИР. Это вызвано накоплением ПВК из РД и ионов  $\text{C}^{n+}$  [8–11]. С ростом  $n$ ,  $J$  плотность ЛС и степень заселенности их электронами переносятся в область низких энергий (рис. 1). МИП по сравнению с КИИ вызывает дополнительное накопление ЛС при  $h\nu=1.6\text{--}2.0, 2.8\text{--}3.3 \text{ эВ}$  (рис. 1). После КИИ ПНБ с графитовым предслоем накопление РД и ПВК с непрерывным спектром усиливается, а после МИП ослабевает для ЛС при  $1.5\text{--}2.5(3.6) \text{ эВ}$ , вероятно, за счет разогрева поверхности или формирования неоптических ПВК.

Правило Урбаха после ИО ПНБ выполняется на удалении от края поглощения (рис.1) [8–11]. После КИИ параметры Урбаха меняются слабо, а локальные БД подавляются. Влияние МИП более значительно (рис. 1). Для разных режимов ИО спектры имеют веерообразный характер за счет доминирования статического беспорядка, обусловленного РД и структурно-фазовыми неоднородностями (рис. 1) [8–11]. Пересечение прямолинейных участков спектров реализуется при энергии  $h\nu_0=3.2 \pm 0.1 \text{ эВ}$ , что отвечает фокальной точке Урбаха аналогично [11, 12].

Дополнительным критерием Урбаха является зависимость  $\alpha_0(E_U)$ , пары значений  $\alpha_0$  и  $E_U$  для разных режимов ИО образуют общий массив

(рис. 2). Эта взаимосвязь обусловлена особыми точками в распределении  $N(\varepsilon)$  и шириной ЗЗ [11, 12]. Пары величин  $\alpha_0$  и  $E_U$  аппроксимируются уравнением  $\alpha_0=A \cdot \exp(-E_0/E_U)$  ( $A=2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_0=3.4 \text{ эВ}$ ), где значение  $E_0$  близко к фокальной точке Урбаха по аналогии с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после ИО [11].

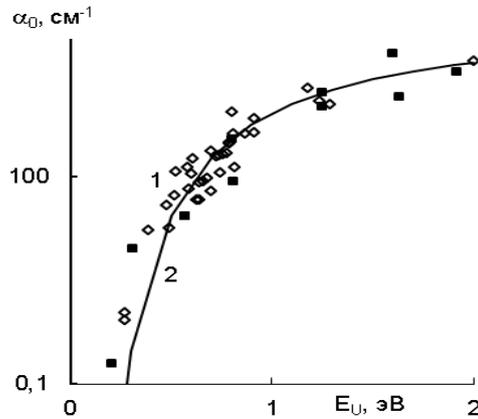


Рис. 2. Зависимость множителя  $\alpha_0$  от  $E_U$  в ПНБ после ИО в режимах КИИ, МИП ( $\diamond$ ) и ЧИР ( $\blacksquare$ ). Параметр  $\alpha_0$  определен из уравнения  $\alpha_0=A \cdot \exp(-E_0/E_U)$  ( $A=2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_0=3.4 \text{ эВ}$ ) по массиву (1) (кривая 2)

После КИИ доминируют не прямые межзонные переходы в интервале  $2.1\text{--}2.6 \text{ эВ}$ . После МИП наряду с непрямыми (в интервале  $1.4\text{--}3.3 \text{ эВ}$ ) проявляются и прямые переходы при  $2.9\text{--}3.3 \text{ эВ}$ . С увеличением  $J$  и  $n$  оптические щели  $E_g^{''}$  уменьшаются, а вероятность переходов ( $\sim V$ ) возрастает. Сужение ЗЗ после ИО значительно и составляет  $\Delta E_g''=2.8\text{--}3.5 \text{ эВ}$  для не прямых и  $\Delta E_g''=2.4\text{--}2.7 \text{ эВ}$  для прямых переходов. Взаимосвязь между  $E_g''$  для не прямых переходов и  $E_U$  после КИИ и МИП носит общий характер, как и аналогичная зависимость  $E_g''(E_U)$  для ПНБ после ЧИР (рис. 3, кривая 1) [8–10]. Значение  $E_g''=2 \text{ эВ}$  при  $E_U=0$  (отсутствие беспорядка) соответствует «максимальной»  $E_g''$ . Для прямых переходов

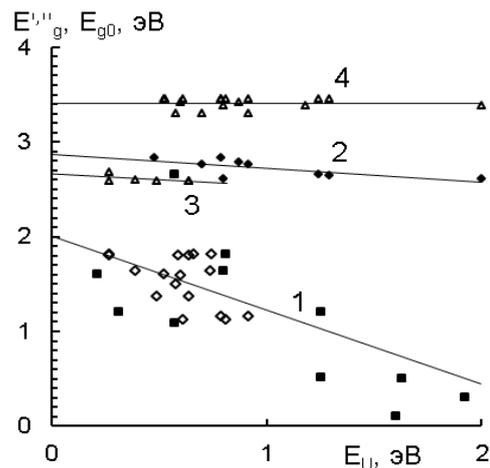


Рис. 3. Зависимости ширины ЗЗ не прямых  $E_g''$  (1) ( $\diamond$ ) и прямых переходов  $E_g$  (2) ( $\blacklozenge$ ) от  $E_U$  и средней максимальной ширины  $E_{g0}$  от  $E_U$  (3, 4) ( $\Delta$ ) в ПНБ после ИО в режимах КИИ, МИП и ЧИР ( $\Phi=10^{14}\text{--}10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) ( $\blacksquare$ )

$E_g''(E_U)$  более пологая, максимальная оптическая щель  $E_g''=2.9 \text{ эВ}$  при  $E_U=0$  (рис. 3, кривая 2).

В рамках полуклассической модели межзонного поглощения для аморфных материалов спектры ПНБ после ИО аппроксимируются и уравнением вида  $\alpha(h\nu) \sim \exp[-(h\nu - E_{g0})^2 / (2 \cdot \sigma^2)]$  ( $E_{g0}$  – средняя ширина ЗЗ,  $E_g$  подчиняется гауссову распределению относительно  $E_{g0}$ ,  $\sigma^2$  – дисперсия величины  $E_g$ , обусловленная наведенным дефектами беспорядком) [11, 12]. Средняя ширина ЗЗ (зависимость  $E_{g0}(E_U)$  приведена на рис. 3, кривые 3, 4) после КИИ  $E_{g0} = 2.59\text{--}2.68$  эВ соответствует середине ЗЗ [15] и положению в ЗЗ ЛС междоузельных  $C_i$  в межслоевом пространстве решетки  $h\text{--BN}$  [16]. После МИП  $E_{g0} = 3.3\text{--}3.45$  эВ отвечает фокальной точке 3.4 эВ спектров и области в ЗЗ, где поглощение обусловлено дефектами замещения  $C_B$ , ПВК  $V_N\text{--}C$  [9, 10, 16],  $2\text{--}V_N$  ( $\epsilon = 3.35$  эВ ( $A \rightarrow L, Mc$  (ЗП))) [15]. Параметры межзонного и экспоненциального поглощения свойственны материалам со статическим/динамическим разупорядочением кристаллической решетки [11, 12].

Разложение спектров ИО ПНБ показало, что РД формируют дополнительные полосы 1 при  $\epsilon = 1.4$  эВ, 2 1.77 эВ, идентифицируемые с  $3\text{--}V_N$  ( $\epsilon = 1.73$  эВ ( $A \rightarrow E$ )) и 5 при  $\epsilon = 2.84$  эВ (рис. 4).

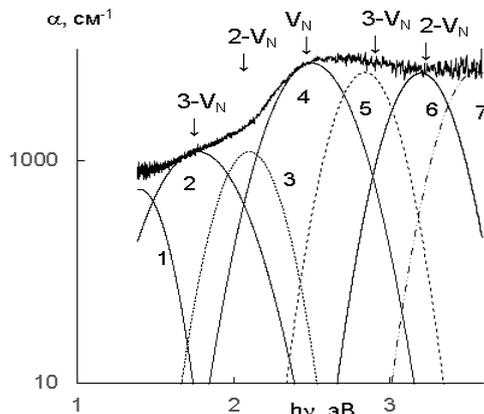


Рис. 4. Спектр поглощения ПНБ после ИО в режиме КИИ ( $n=100$ ) и его разложение на гауссовы кривые с центрами при  $\epsilon = 1.4$  эВ (1), 1.77 эВ (2); 2.1 эВ (3); 2.5 эВ (4); 2.84 эВ (5); 3.2 эВ (6); 3.55 эВ (7).

Концентрация РД в полосе 3 ( $2\text{--}V_N$ ), возрастает от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , а РД, формирующих полосы 5–7 от  $6 \cdot 10^{17}$  до  $3 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  (рис. 1, 4). Полоса 4 при 2.5 эВ вызвана РД типа  $V_N$  ( $N \sim 2 \cdot 10^{19}$

$\text{см}^{-3}$ ) или  $C_i$  [16]. Полоса 7 обусловлена накоплением ПВК типа  $V_N\text{--}C$ .

### Заключение

ИО ПНБ в режимах КИИ и МИП создает в ЗЗ непрерывный спектр ЛС РД, определяющих оптическое поглощение. МИП по сравнению с КИИ изменяет электронную структуру ЗЗ значительнее за счет радиационного и термического отжига. После ИО в ПНБ формируется новый сильно дефектный материал с максимальной шириной ЗЗ при 3.3–3.45 эВ, текущей ЗЗ при 2.65–2.83 эВ для прямых, 1.1–1.8 эВ для непрямых переходов и экспоненциальным краем поглощения из ЛС 1.3–2.6 и 2.6–3.3 эВ РД (кластеры анионных вакансий и ПВК).

### Список литературы

1. Ordin S.V., Sharupin B.N., Fedorov M.I. // Semiconductors. 1998. V. 32. № 9. P. 924-932.
2. Ivanov Yu.F., Lopatin V.V., Dedkov V.S. // Russian Physics Journal. 1994. V. 31. № 1. P. 95-99.
3. Kobayashi Y., Akasaka T., Makimoto T. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 23. P. 5048-5052.
4. Buzhinskij O.I., Opimach I.V., Kabyshev A.V., et al // J. Nucl. Mater. 1990. V. 173. No 2. P. 179-184.
5. Eichler J., Lesniak Ch. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 1105-1109.
6. Brötzmann M., Gehrke H.-G., Vetter U., Hofsäuss H. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 10. P. 103505.
7. Kardashev B.K., Demenkov P.V., Plaksin O.A., et al // Phys. Sol. State 2001. V. 43. № 11. P. 2087-2093.
8. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lopatin V.V. // Tech. Phys. 1995. V. 40. № 8. P. 860-862.
9. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Поверхность. 2001. № 5. С. 93-98.
10. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Поверхность. 2003. № 4. С. 104-110.
11. Kabyshev A.V., Konusov F.V. // J. Surf. Invest. 2009. V. 3, № 2. P. 304-312.
12. Weinstein I.A., Zatsopin A.F. // Phys. stat. sol. (c). 2004. V. 1. № 11. P. 2916-2919.
13. Ремнев Г.Е., Иванов Ю.Ф., Найден Е.П., и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 4. С. 156-158.
14. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Pavlov S.K., Remnev G.E. // Mater. Sci. and Engin. 2016. V. 110. P. 012006.
15. Grinyaev S.N., Konusov F.V., Lopatin V.V., Shiyani L.N. // Phys. Sol. State. 2004. V. 46. № 3. P. 435-441.
16. Konusov F.V., Lopatin V.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1992. V. 53. № 6. P. 847-854.

## THE INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF PYROLYTIC BORON NITRIDE

Alexander Kabyshev, Fedor Konusov, Sergey Pavlov, Gennady Remnev  
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, 634050 Tomsk, Russia,  
konusov@hvd.tpu.ru, kabyshev@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com

The improvement of operating characteristic of an insulators is achieved by using ion irradiation (II) with subsequent thermal or radiative annealing for annihilation of radiation defects (RDs) and the formation of complexes of the implanted ions and the RDs. Short-pulse implantation of ions (SPII) is accompanied by heating of the surface layers allows a simultaneous annealing of RDs, a conversion, and a stabilization of the complexes of RDs that affects the properties of the materials. The electrical and optical characteristics of pyrolytic boron nitride (PBN) after irradiation with carbon ions in the modes of power ion beam and high-intensive SPII were investigated and likely causes of changes in properties were considered. Absorption spectra indicate about dominant influence of static disorder induced by RDs. A new defective material having the maximum band gap of 3.3–3.45 eV, its current value is 2.65–2.83 eV for direct allowed transitions, and 1.1–1.8 eV for indirect transitions and the exponential edge of absorption at energies of 1.3–2.6 eV and 2.6–3.3 eV had been formed as a result of irradiation of PBN. Optical absorption and transport charge were caused by RDs such as an anion vacancies and their simplest complexes.

## АЗОТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ПОЛЫМ КАТОДОМ

О.В. Крысина, В.В. Денисов, Е.В. Островерхов, О.С. Толкачев

Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, krysina\_82@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, evgeniy8bevgeniy@mail.ru, ole.ts@mail.ru

Представлены результаты азотирования технически чистого алюминия в плазме тлеющего разряда. Выявлено увеличение твердости алюминия в 4.3 раза и увеличение его износостойкости в 40 раз по сравнению с исходным образцом из сплава А7. Коэффициент трения азотированных образцов снижается с 0.6 до 0.2. Показано, что выявленное улучшение механических и трибологических характеристик образцов алюминия обусловлено образованием на поверхности азотирования нитрида алюминия, наличие которого обнаружено методом рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии.

### Введение

Алюминиевые сплавы широко используются благодаря своей легкости в обработке и дешевизне. Однако вопрос значительного улучшения механических и трибологических свойств алюминия остается актуальным до сих пор. Поэтому исследования, направленные на кратное увеличение эксплуатационных свойств алюминия, являются перспективными.

В последнее время для модификации поверхностных слоев материалов и изделий, а также для увеличения их характеристик используют ионно-плазменные методы воздействия, такие как азотирование, травление, нанесение покрытий [1-3].

Целью данной работы было (1) разработка метода азотирования технически чистого алюминия в плазме тлеющего разряда, (2) комплексное исследование структуры, состава и свойств обработанных образцов и (3) выявление оптимальных режимов азотирования, при которых происходит максимальное увеличение твердости и износостойкости поверхностного слоя алюминия.

### Основная часть

В качестве подложек был выбран технически чистый алюминий марки А7 (Al – 99.7%; Fe – до 0.16%; Si – до 0.16%; Ti – до 0.02%; Cu – до 0.01%; Zn – до 0.01%).

Азотирование алюминия производилось в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом при низком давлении на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1 [4]. Основной несамостоятельный тлеющий разряд в стационарном режиме горения зажигался между полым катодом (стенки камеры) 1 и неохлаждаемым плоским анодом 2. Электропитание тлеющего разряда осуществлялось от источника напряжения с выходным напряжением  $U_{тл}$  до 300 В и средним током  $I_{тл}$  до 100 А. Для стабильного горения стационарного тлеющего разряда при низких напряжениях использовался источник электронов на основе стационарного дугового разряда с интегрально холодным полым катодом [5], из плазмы которого через сеточный анод дугового разряда электроны инжектировались в плазму тлеющего разряда. Ускоряясь в прикатодном падении потенциала основного разряда, электроны осциллировали в полном катодом,

ионизируя рабочий газ. Напуск азота особой чистоты производился через источник электронов. Четыре режима азотирования, в которых проводилась обработка алюминия, приведены в таблице 1. Образец №4 помещался под электрический потенциал полого катода. Эксперименты по азотированию алюминия проводились для двух материалов полого катода: из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титана ВТ1-0. Использование титанового полого катода было обусловлено необходимостью в ряде экспериментов (образцы № 1, 2, 3) избежать присутствия железа в плазме, расплавленного со стенок нержавеющей полого катода.

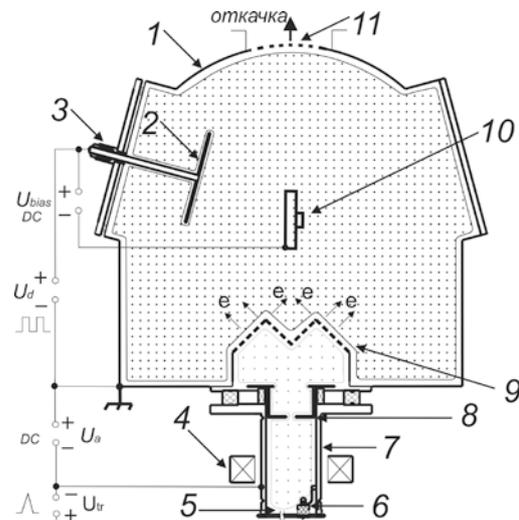


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – полый катод тлеющего разряда, 2 – анод тлеющего разряда, 3 – ввод Вильсона, 4 – катушка магнитного поля, 5 – ввод газа, 6 – поджиг, 7 – плазменный источник с холодным полым катодом, 8 – дугогаситель, 9 – сеточный анод вспомогательного дугового разряда, 10 – держатель образцов, 11 – откачка

При использовании титанового полого катода он отстоял от водоохлаждаемых стенок камеры на расстоянии 3 мм и нагревался до температуры несколько сотен градусов. Это позволяло снизить плотность ионного тока на образец за счет дополнительного теплового излучения от стенок титанового полого катода. Более того, для снижения тепловой нагрузки для образцов № 1, 2, 3 на

них подавалось отрицательное напряжение смещения  $U_{см}$  относительно анода тлеющего разряда от отдельного источника питания при коэффициенте заполнения импульса  $\gamma_{см} = 15$  или 50 % в зависимости от подаваемого напряжения. Температура образцов во всех экспериментах измерялась термопарой и составляла 550 °С.

Таблица 1. Режимы азотирования образцов из А7:  $t$  – длительность процесса,  $p$  – рабочее давление ( $N_2$ ),  $U_{тл}$  – напряжение горения тлеющего разряда,  $I_{тл}$  – ток тлеющего разряда,  $U_{см}$  – напряжение электрического смещения образцов,  $\gamma_{см}$  – коэффициент заполнения импульса

Параметр	№ образца			
	1	2	3	4
$t$ , ч	1	1	5	5
$p$ , Па	1.4	1.4	1.4	1
$U_{тл}$ , В	75	70	78	200
$I_{тл}$ , А	55	40	41	51
$U_{см}$ , В	-50	-470	-200	-200
$\gamma_{см}$ , %	50	15	50	100

Состав и структуру алюминиевых образцов до и после азотирования исследовали методами оптической микроскопии (микровизор металлографический  $\mu$ Vizo-MET-221), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (растровый электронный микроскоп Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV), рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM-2100F, JEOL). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентер 10 г. Трибологические исследования проводили на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOTester (TRIBOTechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм, радиус трека – 2 мм, нагрузка – 1 Н, дистанция – 5-80 м.

Таблица 2. Свойства образцов из А7 до и после азотирования (№5 – исходный образец)

№	Твердость $HV_{0.1}$	Коэффициент трения $\mu$	Параметр износа $V$ , $10^{-3} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$
1	35.6	0.2-0.7	7.0
2	34.1	0.2-0.8	1.3
3	29.5	0.2-0.8	24
4	117.3	0.2-0.7	0.5
5	27.1	0.6	20

Максимальное увеличение твердости и износостойкости наблюдается у образца, обработанного по режиму № 4 (табл. 1, 2). Его твердость увеличилась в 4.3 раза, а износостойкость – в 40 раз. Для остальных образцов после азотирования наблюдается незначительное увеличение твердости. Увеличение износостойкости наблюдается у образца № 1 (в  $\approx 3$  раза) и у образца № 2 (в  $\approx 15$  раз).

Стоит отметить, что начальный коэффициент трения у алюминиевых образцов после азотирования составляет 0.2 и увеличивается до 0.7-0.8 в ходе теста (рис. 2).

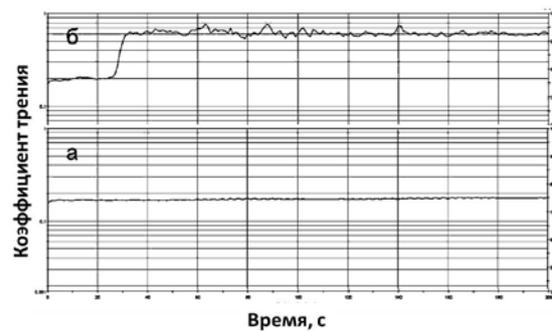


Рис. 2. Коэффициент трения в зависимости от пройденной шариком дистанции на отрезке 1-10 м: а – образец №4, б – образец №2

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения, на рис. 4 – результаты рентгеноструктурного анализа для образца №4.

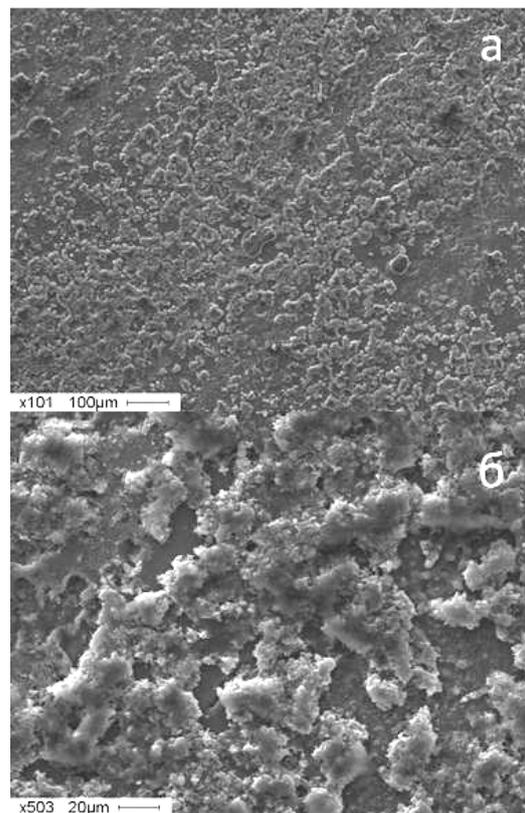


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности А7 после азотирования по режиму 4: а -  $\times 100$ , б -  $\times 500$

Из рис. 4 видно, что поверхностный слой азотированного образца содержит нитрид алюминия (5 об.%). Наличие нитридов подтверждают и результаты анализа структурно-фазового состояния поверхностного слоя, выполненные методами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5).

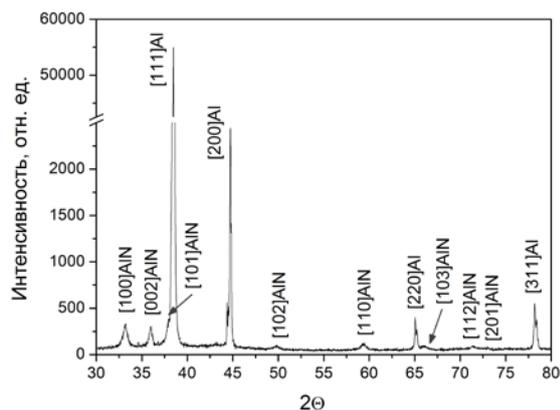


Рис. 4. Участок рентгенограммы поверхностного слоя алюминия А7 после азотирования по режиму 1

### Заключение

Показана принципиальная возможность азотирования алюминия в плазме тлеющего разряда. Выявлен режим азотирования, обработка в котором приводит к увеличению твердости в 4.3 раза и износостойкости в 40 раз по сравнению с исходным образцом из сплава А7. При этом коэффициент трения азотированных образцов снижается с 0.6 до 0.2. Показано, что улучшение механических и трибологических характеристик азотированных образцов обусловлено образованием на поверхности нитрида алюминия, наличие которого обнаружено методами РФА и ПЭМ.

Выражаем искреннюю благодарность д.ф.н., в.н.с. ИСЭ СО РАН Иванову Ю.Ф. за проведение ПЭМ-исследований, анализ и обсуждения полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-58-00075-Бел\_а.

### Список литературы

1. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysin O.V., Baumbach T., et al. // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 207. № 3. P. 430–434.
2. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., et al. // Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 85. № 5. P. 1326–1338.
3. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под ред. Н.Н. Ковалья, Ю.Ф. Иванова. Томск: Издательство НТЛ. 2016. 298 с.

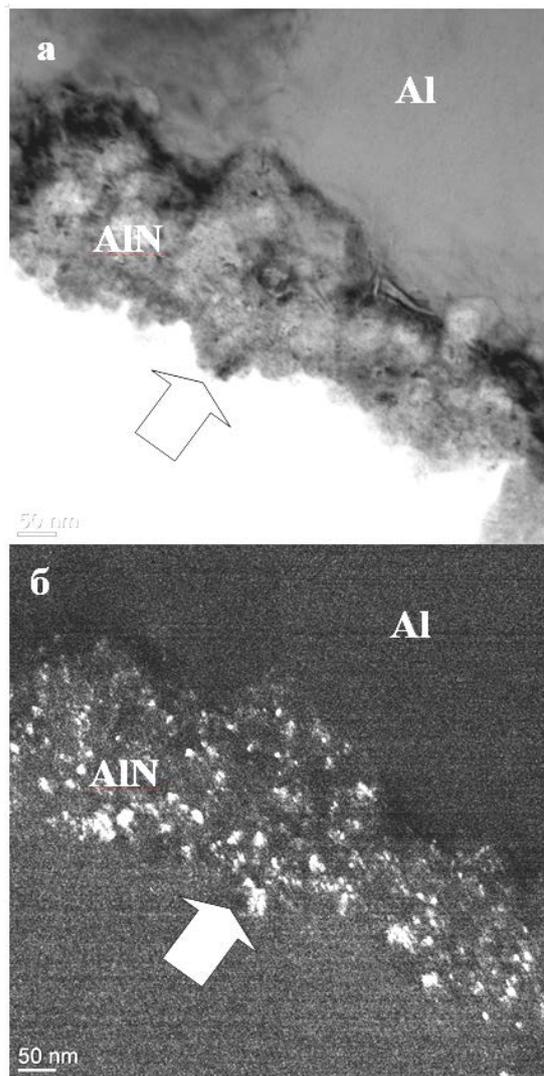


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя алюминия (обр. №4) после азотирования; а – светлое поле, б – темное поле. Стрелкой указана поверхность азотирования.

4. Ахмадеев Ю.Х., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Ковальский С.С., Лопатин И.В., Щанин П.М., Яковлев В.В. // Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 1. С. 63–70.
5. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Ахмадеев Ю.Х., Григорьев С.В. // ЖТФ. 2004. Т.74. № 5. С. 24.

## NITRIDING OF SURFACE OF TECHNICALLY PURE ALUMINUM IN PLASMA OF NON-SELF-SUSTAINED GLOW DISCHARGE WITH HOLLOW CATHODE

Olga Krysin, Vladimir Denisov, Evgeniy Ostroverhov, Oleg Tolkachev  
 Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., 634055 Tomsk, Russia,  
 krysin\_82@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, evgeniy86evgeniy@mail.ru, ole.ts@mail.ru

The results of nitriding of technically pure aluminum in plasma of glow discharge are presented. The increase of aluminum hardness in 4.3 times and wear resistance in 40 times compared with initial A7 specimen is revealed. In addition, the friction coefficient of nitrided specimens decreases from 0.6 to 0.2. This improvement of mechanical and tribological characteristics of nitrided aluminum specimens can be explained by formation of aluminum nitride on the surfaces. That was observed by X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАКУУМНЫМ ОТЖИГОМ

В.К. Ксеневиц<sup>1)</sup>, Н.И. Горбачук<sup>1)</sup>, Д.В. Адамчук<sup>1)</sup>, А. Wieck<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Ksenevich@bsu.by](mailto:Ksenevich@bsu.by)

<sup>2)</sup>Ruhr-Universität Bochum,

Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum, Germany, [andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de](mailto:andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de)

В работе представлены результаты исследования влияния температуры отжига в вакууме на проводимость на переменном токе поликристаллических пленок нестехиометрического SnO<sub>2</sub>. Электропроводность на переменном токе пленок SnO<sub>2</sub>, отожженных при температурах 300 – 800°C, измерялась в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц. Установлено, что в результате вакуумного отжига происходит изменение частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пленок. Предложены эквивалентные схемы замещения, которые описывают частотные зависимости импеданса пленок различного структурного и стехиометрического состава.

### Введение

Диоксид олова относится к классу металлооксидных полупроводников, электрическая проводимость которых связана с наличием собственных дефектов – вакансий кислорода, образующих мелкие донорные уровни, и обеспечивающих электронный тип проводимости [1]. Величина проводимости может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от микроструктуры и стехиометрического состава [1, 2]. Поэтому электрические характеристики описанных полупроводниковых металлооксидных пленок и структур на их основе во многом определяются технологиями синтеза образцов. Таким образом, исследование свойств тонких пленок диоксида олова, разработка технологических условий получения материалов на основе диоксида олова является актуальной задачей. Целью данной работы являлась оптимизация параметров технологического процесса получения пленок различного стехиометрического состава и изучение их электрических характеристик методом импедансной спектроскопии.

### Методика изготовления образцов

Тонкие пленки SnO<sub>2</sub> получали методом магнетронного напыления олова на постоянном токе в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Напыление производилось на стеклянные подложки с использованием установки ВУП – 5М при токе разряда 4 мА и напряжении разряда 200 В в течение 30 минут. В качестве мишени использовалось металлическое олово чистотой не менее 99.99 %. Полученные пленки олова подвергали окислительному отжигу на воздухе при температуре 200°C (около точки плавления Sn) в течение 2 ч и при температуре 500°C в течение 1 ч. Для варьирования стехиометрического состава полученной пленки был проведен дополнительный отжиг в вакууме при температурах 300–800°C и проведены измерения годографов импеданса. Измерения импеданса  $Z = Z' + iZ''$  пленок SnO<sub>2</sub> в диапазоне частот  $f = 20 \text{ Гц} - 2 \text{ МГц}$  проводились измерителем LCR Agilent E4980A при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 40 мВ и комнатной температуре на воздухе.

### Обсуждение результатов

После отжига на воздухе формируется поликристаллическая оксидная пленка. На рисунке 1 показан годограф импеданса исходной (не отжигавшейся в вакууме) пленки и эквивалентная схема замещения. В случае поликристаллических материалов обычно в состав эквивалентной схемы замещения входят два последовательно соединенных R-C контура [3, 4], каждый из которых состоит из параллельно включенных резистора R и конденсатора C. Годограф импеданса характеризуется наличием одной части дуги полуокружности, что позволяет предположить наличие одного преобладающего механизма транспорта заряда. В этом случае эквивалентная схема должна содержать один R-C контур. Тогда эффективное значение сопротивления кристаллитов моделируется элементом R<sub>1</sub>, а эффективное значение сопротивления границ зерен – элементом R<sub>2</sub>. Отсутствие на эквивалентной схеме емкости, характеризующей реактивное сопротивление кристаллитов, может быть связано с шунтированием ее активным сопротивлением кристаллитов в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц, задействованном в ходе проведения эксперимента.

Для учета разброса времен релаксации  $\tau$  межкристаллитных границ при аппроксимации экспериментальных данных вместо R-C контура использовался контур R-CPE, где CPE – элемент постоянной фазы [5]. Значения параметров эквивалентной схемы показаны в таблице 1. Импеданс элемента CPE имеет вид:  $Z_{CPE} = 1/(Q(j\omega)^n)$ , где Q – фактор пропорциональности, n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ( $1 \leq n \leq 1$ ) [4, 5]. Следует отметить, что данный элемент не имеет строго определенного физического смысла, и является обобщенным и универсальным средством для моделирования переноса заряда, в частности, в поликристаллических пленках [4].

В результате расчетов получено, что  $n \approx 0.95$ , что близко по значению к предельной величине, характерной для исключительно емкостного импеданса ( $n = 1$ ) [4]. Последующий вакуумный отжиг при температурах 300 – 400°C приводит к изменению значений параметров эквивалентной

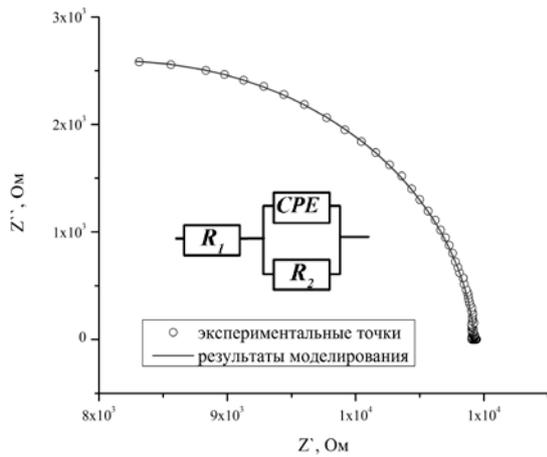


Рис. 1. Годограф импеданса пленки диоксида олова после отжига на воздухе

схемы замещения. Данные аппроксимации результатов измерений показаны в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров эквивалентной схемы исходного и полученных вакуумным отжигом при температурах 300 и 400 °С образцов

Отжиг в вакууме		Без отжига	300 °С	400 °С
R <sub>1</sub> , kОм		5.38	14.96	19.24
R <sub>2</sub> , kОм		5.55	6.79	6.76
CPE	Q	2.79·10 <sup>-11</sup>	1.714·10 <sup>-9</sup>	1.12·10 <sup>-10</sup>
	n	0.95	0.76	0.83

Из приведенной таблицы следует, что вакуумный отжиг при температурах 300 – 400 °С в течение 1 ч приводит к уменьшению показателя степени CPE элемента (свидетельствует о увеличении разброса физических параметров микрокристаллита и барьеров между отдельными микрокристаллитами [6]), а также увеличением сопротивлений R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, что также можно объяснить процессами разрушения нестехиометрических фаз, образовавшихся в результате отжига на воздухе, до монооксида олова в отдельных областях микрокристаллита.

Годограф импеданса пленок, отжигавшихся в вакууме 500 – 600 °С, с достаточной степенью точности может быть аппроксимирован с помощью схемы, состоящей из двух последовательно соединенных параллельных R-С-цепей: R<sub>1</sub>-С и элемента постоянной фазы CPE с резистором R<sub>2</sub>. Данная схема является наиболее употребительной при моделировании импеданса поликристаллических материалов [3, 4]. Эквивалентная схема и годограф импеданса пленки, полученной после отжига в вакууме при температуре 500 °С показаны на рисунке 2.

Для выяснения особенностей транспорта заряда через межкристаллитные барьеры проведено исследование влияния внешнего электриче-

ского поля на импеданс полученных пленок. Измерения импеданса выполнялись при напряжениях смещения равных 0 и 1 В. Значения параметров эквивалентной схемы для образцов, отожженных в вакууме при температурах 500 – 600 °С, показаны в таблице 2.

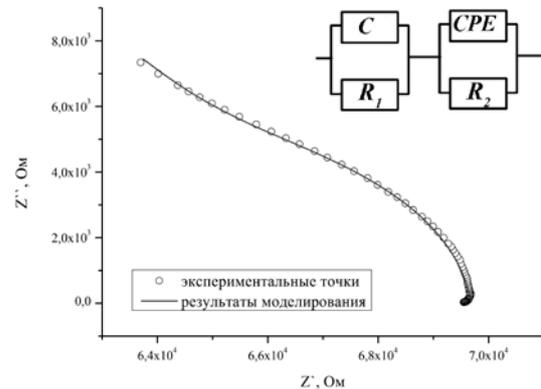


Рис. 2. Годограф импеданса пленки диоксида олова, после отжига в вакууме при температуре 500 °С

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы образцов, полученных вакуумным отжигом при температурах 500 и 600 °С.

Отжиг в вакууме	500 °С		600 °С	
	0 В	1 В	0 В	1 В
C, пФ	60.4	60.5	9.4·10 <sup>-2</sup>	9.2·10 <sup>-2</sup>
R <sub>1</sub> , kОм	4.1	3.8	540	530
R <sub>2</sub> , kОм	65.6	65.8	150	150
CPE	Q	1.71·10 <sup>-12</sup>	1.65·10 <sup>-12</sup>	1.29·10 <sup>-10</sup>
	n	0.84	0.84	0.73

Анализ численных данных показывает, что при приложении напряжения постоянного смещения значение R<sub>1</sub> существенно уменьшается, а величина R<sub>2</sub> остается практически неизменной. Поэтому можно предположить, что контур R<sub>2</sub>-CPE моделирует вклад в результирующий импеданс пленки диоксида олова, обусловленный транспортом заряда через объем кристаллита (отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных кристаллитов поликристаллического образца), а участок R<sub>1</sub>-C отвечает за межкристаллитный перенос. Предположительно, что отжиг в вакууме при температурах 500 °С – 600 °С приводит к термическому разрушению нестехиометрических фаз и, соответственно, сопровождается уменьшением концентрации кислородных вакансий, которые образовались в результате многоступенчатого окислительного отжига. В процессе отжига происходит перестройка микрокристаллитов, увеличивается роль межкристаллитных барьеров. Соответственно, в результате преобразуются эквивалентные схемы – в схеме присутствуют два контура, которые учитывают транс-

порт заряда через микрокристаллит и межкристаллитные барьеры.

Годограф образца, полученного после отжига при температуре 700°C, и соответствующая данному импедансу эквивалентная схема показаны на рисунке 3. В результате отжига в вакууме происходит существенный рост как действительной, так и мнимой частей импеданса, что можно интерпретировать полным разрушением нестехиометрических фаз оксидов олова и уменьшением концентрации кислородных вакансий при данной температуре. Следует отметить, что при существенном увеличении активного сопротивления пленок в результирующий импеданс может внести вклад «геометрическая» емкость образцов.

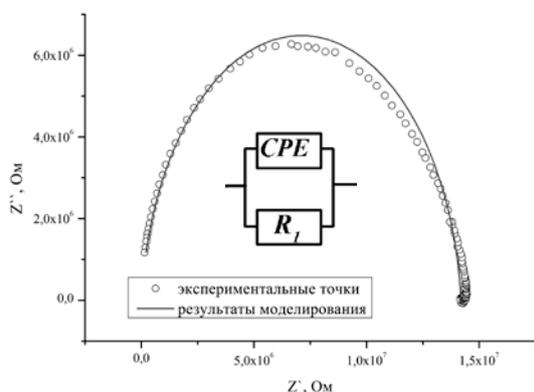


Рис. 3. Годограф импеданса пленки диоксида олова после отжига в вакууме при температуре 700°C

### Заключение

В работе с использованием метода импедансной спектроскопии было установлено, что в результате отжига в вакууме поликристаллических пленок диоксида олова происходят процессы разрушения нестехиометрических фаз и уменьшение концентрации кислородных вакансий, ко-

торые можно варьировать изменением температуры отжига в вакууме. В результате уменьшения концентрации кислородных вакансий уменьшается электрическая проводимость отожженных пленок и изменяется вид частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пленок.

Температуры вакуумного отжига 300 – 400°C практически не оказывают влияния на импеданс пленок. В результате отжига происходит преимущественное увеличение эффективного сопротивления кристаллитов.

Отжиг в вакууме при температурах 500 – 600°C приводит к увеличению роли межкристаллитных барьеров и дальнейшему снижению эффективной проводимости микрокристаллитов.

При температурах отжига более 700°C наблюдается дальнейшее изменение структуры пленок, которое приводит к значительному росту их электрического сопротивления. Это обусловлено также уменьшением концентрации кислородных вакансий. Отжиг при более высоких температурах приводит к получению диэлектрических покрытий.

### Список литературы

1. Janotti A., Varley J.B., Lyons J.L. et al. // Functional Metal Oxide Nanostructures. Springer Series in Materials Science V. 149. P. 23-35
2. Берсирова О.Л., Брук Л.И., Дикусар А.И. и др. // Электрические процессы в технике и химии. 2007. Т. 43. № 6. С. 40-49.
3. Garkin L.N., Tomaev V.V., Miroshkin V.P. // Glass Physics and Chemistry. 2004. V. 30. P. 461-470.
4. Barsoukov E., Ross Macdonald J. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications // Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. 595 p.
5. Sluyters-Rehbach M. // Pure and Appl. Chem. 1994. V. 66. № 9. P. 1831-1891.
6. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6-16.

## AC CONDUCTIVITY OF VACUUM ANNEALED TIN DIOXIDE FILMS

V. Ksenevich<sup>1)</sup>, N. Gorbachuk<sup>1)</sup>, D. Adamchuk<sup>1)</sup>, A. Wieck<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, Ksenevich@bsu.by

<sup>2)</sup> Ruhr-Universität Bochum,

150 Universitätsstraße, D-44780 Bochum, Germany, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Dependence of AC-conductivity of tin dioxide films from temperature of annealing in vacuum was presented in this work. In order to modify the structure and stoichiometric composition the films were subjected to the annealing in vacuum in temperature range from 300 to 800 °C. AC-conductivity of the films in the frequency range 20 Hz – 2 MHz were carried out. Variation in the frequency dependencies of the real and imaginary parts of the impedance of tin dioxide films was found to occur as a result of vacuum annealing. Equivalent circuits for describing the properties of films with various structure and stoichiometric composition were proposed.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ AISiN ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА В ВАКУУМЕ

Т.А. Кузнецова<sup>1</sup>), Т.И. Зубарь<sup>1</sup>), В.А. Лапицкая<sup>1</sup>), С.А. Чижик<sup>1</sup>)  
В.И. Шиманский<sup>2</sup>), Н.Т. Квасов<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>)Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, kuzn06@mail.ru

<sup>2</sup>)Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

В работе представлены результаты исследования морфологии поверхности, микротвердости и модуля упругости AISiN пленок толщиной 300 нм в исходном состоянии и после термического отжига при температурах 600-900°C в вакууме. Покрытия AISiN были сформированы магнетронным распылением с нанокристаллической (6 ат. % Si) и аморфной (30 ат.% Si) структурой. Наноиндентированием (НИ) установлено, что и нанокристаллические, и аморфные пленки AISiN сохраняют свои свойства практически на исходном уровне, при этом аморфные пленки демонстрируют большую стабильность механических свойств.

### Введение

Для нанокристаллических покрытий исследование изменений микроструктуры и свойств под действием температуры является исключительно актуальной задачей, так как из-за многочисленных поверхностей раздела и высокого уровня свободной энергии наноконпозиционные материалы являются существенно неравновесными [1]. Оптимальными с точки зрения термической стабильности структур являются материалы на основе алюминия [1, 2]. При концентрации кремния 6 ат.% покрытия AISiN имеют композиционную микроструктуру, в которой кристаллиты гексагонального нитрида алюминия AlN распределены в аморфной матрице нитрида кремния [2]. При увеличении концентрации кремния до 30 ат.% происходит формирование покрытий с аморфной структурой, образованной за счет ограничения роста кристаллитов нитрида алюминия атомами кремния.

Целью данной работы является определение значений микротвердости и модуля упругости тонкопленочных покрытий AISiN по их толщине как в исходном состоянии, так и после термического отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 900°C.

### Методика эксперимента

Покрытия AISiN толщиной около 300 нм были сформированы на подложках монокристаллического кремния с преимущественной ориентацией (100) с помощью реактивного магнетронного распыления алюминиевой и кремниевой мишеней в плазме Ar+N<sub>2</sub>. Соотношение между Al и Si в покрытиях менялось за счет изменения мощности на соответствующих мишенях при распылении.

Сформированные покрытия подвергались термическому отжигу в вакуумной печи при температурах 600, 800 и 900°C в течение 1 ч.

Исследования морфологии поверхности проведены с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) модели NT-206 (Беларусь).

Измерения микротвердости и модуля упругости проводились на наноинденторе Hysitron 750 Ubi (США) путем внедрения алмазного индентора Берковича с радиусом закругления 100 нм в поверхность пленки AISiN с непрерывной регистрацией деформационных кривых зависимости глу-

бины внедрения от приложенной нагрузки. Для каждого образца было выполнено по 100 измерений при нагрузке, возрастающей от 20 мкН до 2 мН, что обеспечивало глубины внедрения от 5 до 40 нм. Для поиска места индентирования использовалось предварительное сканирование поверхности с получением топографии. Применение диапазона нагрузок позволяет построить зависимости значений модуля упругости и микротвердости от глубины индентирования.

### Результаты и их обсуждение

Методом АСМ установлена развитая поликристаллическая структура поверхности с размером зерна 200–500 нм наноконпозиционных AISiN покрытий при концентрации кремния 6 ат.%. На поверхности аморфного покрытия с 30 ат.% Si зафиксированы отдельные кристаллиты на фоне аморфной матрицы. Воздействие вакуумного отжига в диапазоне 600-900°C изменяет структуру поверхности аморфной пленки за счет появления кристаллитов диаметром 500 нм. При этом в кристаллическом покрытии с 6 ат.% Si они распределены хаотично, а в аморфном организованы в линейные образования. И в том, и в другом покрытии наибольшие изменения в морфологию вносит отжиг при температуре 900°C. При этом на поверхности аморфного покрытия новых кристаллитов появляется в три раза меньше, чем на поверхности кристаллического [3].

Средние значения модуля упругости снижаются после отжига (рис. 1). Для нанокристаллических покрытий снижение после отжига при 900°C составляет 38 %, а для аморфных 12 %. Микротвердость при этом снижается меньше – на 17% после отжига при 900 °C для нанокристаллических покрытий и только на 8 % для нанокристаллических (рис. 2).

Зависимости модулей упругости от глубины внедрения для нанокристаллического и аморфного покрытия показаны на рис. 3 и 4. Для исходных покрытий значения выстраиваются практически в прямую линию и для нанокристаллического покрытия составляют 250-300 ГПа, а для аморфного 200-250 ГПа для всех глубин внедрения. Для пленок после отжига разброс значений увеличивается из-за роста кристаллитов на поверхности пленки вследствие коалесценции при повышенной температуре. При этом аморфные пленки

характеризуются меньшим разбросом значений при всех температурах отжига, что объясняется значительно более низким значением шероховатости из-за малого количества кристаллитов.

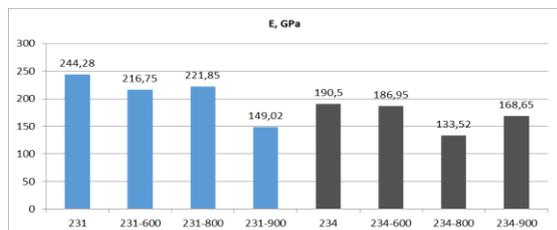


Рис. 1. Средние значения модуля упругости AlSiN при 6 ат. % Si (голубой цвет) и 30 ат. % Si (черный цвет) в исходном состоянии и после вакуумного отжига

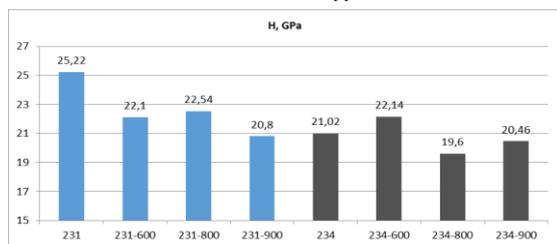


Рис. 2. Средние значения микротвердости AlSiN при 6 ат. % Si (голубой цвет) и 30 ат. % Si (черный цвет) в исходном состоянии и после вакуумного отжига

В целом, аморфное покрытие имеет несколько более низкие значения модуля упругости и микротвердости (190.5 ГПа и 21.0 ГПа) по сравнению с кристаллическим (244.2 ГПа и 25.32 ГПа), но сохраняет при этом более высокую стабильность свойств. После отжига при температуре 900°C свойства аморфной и кристаллической пленок практически не различаются.

### Заключение

Методом НИ определены микротвердость и модуль упругости покрытий AlSiN с нанокристаллической (6 ат.% Si) и аморфной (30 ат.% Si) структурой, полученных реактивным магнетронным распылением. Сравнение значений микротвердости и модуля упругости по толщине покрытий в исходном состоянии и после термического отжига в вакууме показало большую стабильность AlSiN с аморфной (30 ат.% Si) структурой. Большая стабильность AlSiN покры-

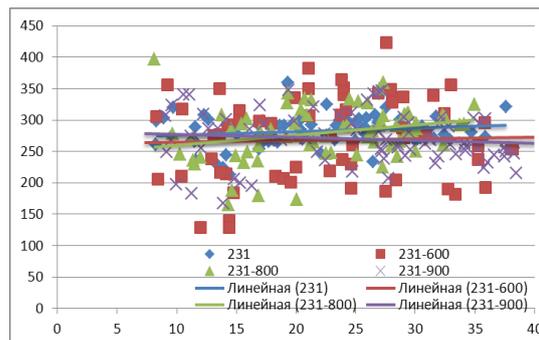


Рис. 3. Зависимости модуля упругости покрытия AlSiN с концентрацией кремния 6 ат. % от глубины индентирования до и после термического отжига при температуре 600, 800 и 900°C

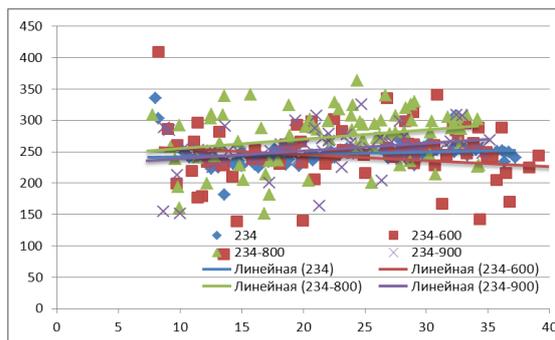


Рис. 4. Зависимости модуля упругости покрытия AlSiN с концентрацией кремния 30 ат. % от глубины индентирования до и после термического отжига при температуре 600, 800 и 900°C

тий с аморфной структурой объясняется их более низкой шероховатостью, которая значительно влияет на полученные значения при глубинах внедрения от 7 до 40 нм.

### Список литературы

- Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202. P. 3485-3493.
- Shymanski V.I. et al. // Conference Proceedings: European Nuclear Conference (ENC-2016), Warsaw, Poland, 9 - 13 October, 2016. P. 426-431.
- Кузнецова Т.А. и др. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 окт. 2016 г. Минск: Беларуская навука, 2016. С. 66–70.

## MECHANICAL PROPERTIES OF AISiN COATINGS AFTER VACUUM ANNEALING

T.A. Kuznetsova<sup>1</sup>, T.I. Zubar<sup>1</sup>, V.A. Lapitskaya<sup>1</sup>  
V.I. Shymanski<sup>2</sup>, N.T. Kvasov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A. V. Luikov institute of Heat and Mass Transfer of National Academy of Science of Belarus, 15 P. Brovki str., 220072 Minsk, Belarus, kuzn06@mail.ru

<sup>2</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

The results of the morphology, microhardness and elastic modulus study in the AlSiN films with 300 nm thick in the initial state and after vacuum annealing at 400 – 900 °C are presented. The AlSiN coatings were formed by magnetron sputtering with nanocrystalline (6 at. % Si) and amorphous (30 at. % Si) structures. It is established with nanoindentation (NI) that both nanocrystalline and amorphous AlSiN films retain their properties practically at the initial level, with amorphous films exhibiting greater stability of mechanical properties.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРАТЕРА, ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА УСКОРЕННЫХ ИОНОВ

А.Е. Лигачев<sup>1)</sup>, М.В. Жидков<sup>2)</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>2, 3)</sup>, Г.В. Потемкин<sup>4)</sup>, С.С. Манохин<sup>2, 3)</sup>, Г.Е. Ремнев<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Институт общей физики имени А.Н. Прохорова РАН, Москва, Россия, carbin@yandex.ru

<sup>2)</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия, zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>3)</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия, kolobov@bsu.edu.ru

<sup>4)</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия, er.gvp@yandex.ru

В настоящей работе методом растровой электронной микроскопии исследована топография поверхности стали 12Х18Н10Т после воздействия мощного импульсного ионного пучка. С использованием сфокусированного ионного пучка в колонне двухлучевого электронно – ионного микроскопа подготовлена тонкая фольга из поперечного сечения кратера. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована микроструктура и элементный состав поперечного сечения кратера.

### Введение

Поверхностная модификация материалов потоками ускоренных ионов успешно применяется в технологических целях для улучшения свойств их поверхностных и приповерхностных слоев. Наиболее характерной особенностью рельефа поверхности образцов, обработанных потоком ускоренных частиц, является наличие дефектов типа кратеров, которые относят к отрицательным последствиям такой обработки. Известно, что кратеры возникают в результате комплекса сложных физических процессов, однако в настоящее время еще не найден окончательный ответ на вопрос о механизмах и причинах образования кратеров на облученной поверхности. Таким образом, экспериментальные исследования структуры кратеров представляют не только технологический, но и общенаучный интерес.

В настоящей работе проведены исследования микроструктуры кратера, образовавшегося на поверхности стали после облучения мощным импульсным ионным пучком (МИИП).

### Материал и методика эксперимента

В качестве исследуемого материала использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Образец стали размером 10х10 мм перед облучением подвергался механической шлифовке и полировке до «зеркального блеска» на установке LaboPol-5 (Struers).

Поверхностная обработка образца стали проводилась на установке «ТЕМП» [1] потоком ионов  $S^{n+}$  при давлении остаточных газов внутри камеры  $(4-5) \cdot 10^{-2}$  Па. Режим облучения: энергия однозарядных частиц 250 кэВ, длительность импульса ~100 нс, плотность тока в импульсе 150 - 200 А/см<sup>2</sup>. Была проведена обработка 10 импульсами при плотности энергии в импульсе ~3 Дж/см<sup>2</sup>

Топографию поверхности облученного образца исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Ultra plus.

Подготовка тонкой фольги (поперечное сечение кратера) для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществлялась с помощью ионного утонения сфокусированным ионным пучком на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Helios 660.

Структуру поперечного сечения кратера исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 20F S-T (FEI).

### Результаты и их обсуждение

Топография поверхности стали после воздействия импульсного ионного пучка представлена на рисунке 1. Для образовавшихся на поверхности стали кратеров характерна центральная симметрия и наличие кольцевой структуры. Встречаются кратеры как с ярко выраженной кольцевой структурой, так и кратеры со слабыми и размытыми периферийными кольцами, при этом в центре кратера может находиться или впадина, или выступ. Все это создает видимое разнообразие форм и размеров поверхностных дефектов. Поверхностная плотность кратеров составляет не менее  $1 \cdot 10^4$  шт/см<sup>2</sup>.

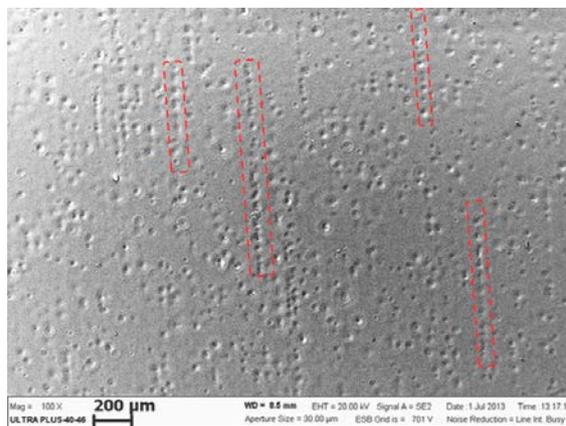


Рис. 1. Топография поверхности стали 12Х18Н10Т после воздействия 10 импульсами МИИП при плотности энергии в импульсе 3 Дж/см<sup>2</sup>. Красным цветом выделены области со строчечным расположением кратеров.

На облученной поверхности также наблюдаются участки с направленным (строчечным) расположением кратеров (рис. 1). Образовавшиеся строчки из кратеров параллельны направлению деформации, а также совпадают с направлением шлифования и полирования на последней стадии подготовки образца к поверхностной модифика-

ции. Строчечное расположение кратеров показано нами ранее и для титановых сплавов, облученных МИИП [2].

Для исследования внутренней структуры нами был выбран кольцевой одиночный кратер размером порядка 40 мкм с впадиной в центре (рис. 2). В результате последовательного ионного утонения была получена тонкая фольга (~90 нм) поперечного сечения кратера с областью интереса 10x3 мкм<sup>2</sup> (вставка на рис. 2).

На рисунке 3 представлена структура поперечного сечения кратера. Согласно данным просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), поверхностный слой кратера представлен вытянутыми по направлению к поверхности столбчатыми зёрнами со средним размером

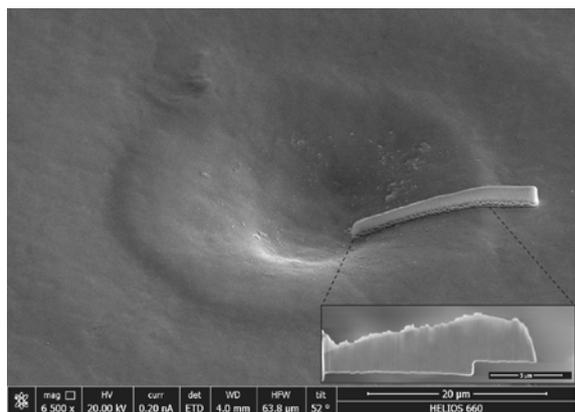


Рис. 2. Кратер, выбранный для исследований с участком (область интереса), покрытым защитным слоем (платиной). Образец наклонен в колонне микроскопа под углом 52°. На вставке изображена извлеченная из образца и утоненная до толщины ~ 90 нм фольга.

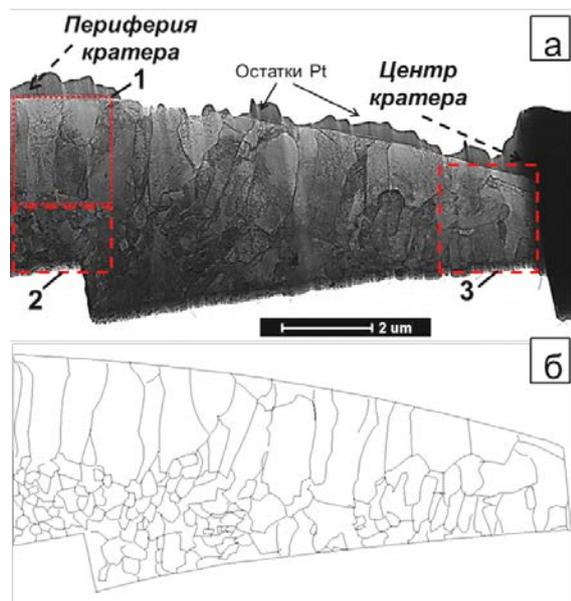


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения кратера (а) и ее схематический рисунок (б).

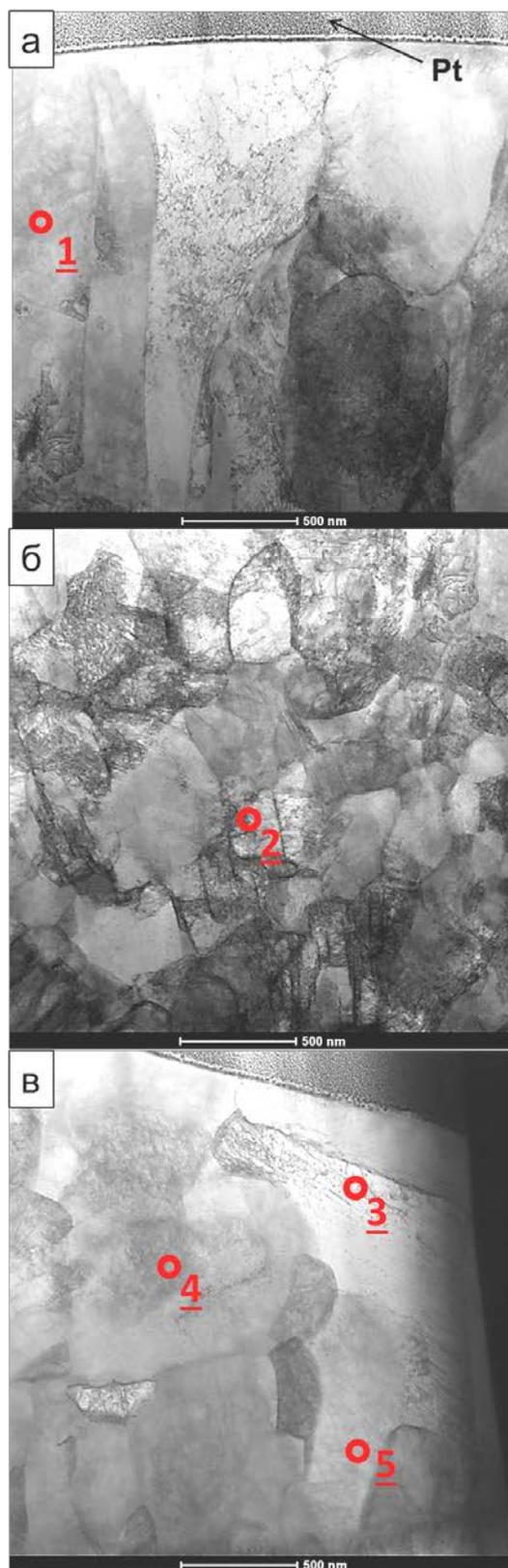


Рис. 4. Микроструктура различных областей кратера: а - периферия (область 1 рис. 3а); б - периферия (область 2 рис. 3а); в - центр (область 3 рис. 3а). Красными маркерами с цифрами обозначены области для элементного микроанализа (ЭДС)

(длина) ~ 2 мкм ( $K_{H3} > 3$ ) (рис. 3 область 1 и рис. 4а). Коэффициент неравноосности зерен ( $K_{H3}$ ) снижается по мере смещения от периферийного кольца кратера к его центральной части (рис. 3 область 3 и рис. 4в). Под слоем вытянутых кристаллитов в кратере находится область с равноосными субмикроструктурно (СМК) зернами со средним размером порядка 250 нм (рис. 3 область 2 и рис. 4б).

Характер сформированной структуры определенно свидетельствует о протекании процессов плавления и сверхбыстрой кристаллизации в тонком поверхностном слое в процессе образования кратера. Формирование СМК зерен с достаточно высокой плотностью дислокаций (под слоем столбчатых кристаллов) может свидетельствовать в том числе и об ударно – волновом воздействии на приповерхностный слой.

К настоящему времени существуют различные предположения о природе и механизмах образования кратеров: наличие неоднородностей плотности пучка ионов в импульсе, в том числе в результате его филаментации [3]; наличие газовых примесей в материале и выход на расплавленную поверхность пузырьков газа [4]; влияние импульса отдачи, возникающего при локальном плавлении и испарении мишени [5]; образование плазменного факела с последующим возникновением неустойчивости границы плазма – расплав [6]. В рамках модели [6] также показано, что в процессе формирования кратера под его поверхностью возникают поля напряжений (превышающие предел текучести), которые могут быть ответственны за структурные изменения в приповерхностном слое.

Согласно данным ЭДС (таблица 1) в центральной области кратера происходит перераспределение легирующих элементов с возникновением областей с высоким содержанием никеля и низким содержанием хрома. Стоит отметить, что в процессе образования кратера возможно также предпочтительное испарение хрома из-за его высокой упругости паров.

Таблица 1. Элементный состав различных областей кратера. Соответствующие области выделены на рисунке 4 красными маркерами. Содержание элементов указано в весовых %

Область	Ni	Cr	Fe
1	9.3	14.6	73.2
2	7.0	15.7	75.9
3	19.6	2.7	76.3
4	15.5	4.3	78.8
5	9.5	4.8	84.2

### Заключение

При облучении стали 12Х18Н10Т МИИП (3 Дж/см<sup>2</sup>, 10 импульсов) на ее поверхности формируются кратеры, поверхностная плотность которых составляет не менее 10<sup>4</sup> шт/см<sup>2</sup>. Исследования структуры поперечного сечения кратера методом ПЭМ показали, что приповерхностный слой (глубиной ~ 2 мкм) кратера представлен зоной столбчатых зерен, вытянутых по направлению к поверхности. Под слоем столбчатых зерен располагается область с равноосными СМК зернами.

### Список литературы

1. Isakov I.F., Kolodii V.N., Opekinov M.S., Matvienko V.M., Pechenkin S.A., Remnev G.E., Usov Yu.P. // *Vacuum*. 1991. V. 42. № 1-2. P.159-162.
2. Жидков М.В., Колобов Ю.Р., Лигачев А.Е., Потемкин Г.В., Газизова М.Ю., Ремнев Г.Е. // *FRITME-2015*. С. 101-103.
3. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. // *ФИП*. 2003. Т. 1. № 2. С. 110-136.
4. Чернов И.П., Белоглазова П.А., Березнева Е.В., Куреева И.В., Пушилина Н.С., Ремнев Г.Е., Степенова Е.Н. // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. № 7. С. 95-99.
5. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. // *Surface & Coatings Technology*. 2004. V. 185. С. 38-49.
6. Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П. // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. № 8. С. 34-43.

## STUDY OF THE STRUCTURE OF A CRATER AT THE SURFACE OF STEEL 12CR18NI10TI IRRADIATED BY HIGH-POWER PULSED ION BEAM

A.E. Ligachev<sup>1</sup>, M.V. Zhidkov<sup>2</sup>, Yu.R. Kolobov<sup>2,3</sup>, G.V. Potemkin<sup>4</sup>, S.S. Manokhin<sup>2,3</sup>, G.E. Remnev<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of general physics by A.M. Prohorov of the RAS, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru

<sup>2</sup>Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>3</sup>Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>4</sup>Tomsk politechnical university, Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru

The topography of surface layers of steel 12Kh18N10T (AISI 321) after pulse ion irradiation was investigated by scanning electron microscopy. Thin foil was prepared from cross – section of crater using a focused ion beam column of a two-beam electron – ion microscope. The microstructure and chemical composition of the crater have been studied by transmission electron microscopy.

# МОДИФИКАЦИЯ ВОЛНОВОДНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО ЖК СЛОЯ ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ

В.В. Могильный, Е.В. Манкевич, А.И. Станкевич  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [mogilny@bsu.by](mailto:mogilny@bsu.by)

Изготовлены и исследованы анизотропные полимерные волноводы на основе фотополимеризуемого ЖК мономера. Обнаружено изменение их волноводных параметров при УФ облучении. Предложено использовать эффект фотохимических превращений полимерного ЖК слоя для оптимизации условий синхронного распространения волноводных мод.

## Введение

Синхронное распространение световых пучков в оптических волноводах обеспечивает обмен энергией между ними, контролируемое изменение состояния поляризации пучков утечки, нелинейные преобразования световых характеристик. Условия для создания фазового синхронизма могут быть выполнены в волноводных структурах из оптически анизотропных материалов. Анизотропные планарные волноводы (плоские и полосковые) из неорганических кристаллических материалов изготавливают в сложных и энергоемких технологических процессах, что ведет к высокой стоимости изделий и негативным экологическим последствиям. Альтернативой могут служить полимерные материалы с жидкокристаллической (ЖК) структурой на основе фотоотверждаемых ЖК мономеров [1, 2]. Процесс изготовления полимерного ЖК волновода включает нанесение на подложку тонкого ориентирующего ЖК молекулы слоя, последующее нанесение на ориентирующий слой раствора ЖК мономера, сушку последнего, в ходе которой осуществляется ориентация молекул мономера и образование монокристаллической ЖК пленки и, наконец, полимеризацию этой пленки под действием УФ облучения (фотоотверждение). В результате образуется двулучепреломляющий слой с оптической осью, лежащей в его плоскости и по направлению совпадающей с директором ЖК материала. Величина двулучепреломления лежит в диапазоне 0.1 – 0.2 [1-4].

Поскольку свет распространяется в волноводе в виде волноводных мод, синхронизм световых пучков выражается в равенстве волноводных показателей преломления тех мод, в виде которых эти пучки распространяются. При произвольном направлении распространения по отношению к оптической оси моды анизотропного слоя имеют гибридный характер, т.е. не являются поперечными электрическими (ТЕ) или поперечными магнитными (ТМ) в чистом виде. В настоящей работе мы ограничимся случаем волноводного распространения в направлении, перпендикулярном оптической оси, когда моды могут быть однозначно отнесены к ТЕ или ТМ типу. При этом формирование ТЕ мод определяется «необыкновенным» показателем преломления  $n_e$ , тогда как для ТМ мод ту же роль выполняет «обыкновенный» показатель преломления  $n_o$ . Поскольку  $n_e$  больше  $n_o$  на величину двулучепреломления в описываемом случае, при определенных толщинах волноводного слоя может выполняться равенство фазовых скоростей ТЕ и ТМ мод различных поряд-

ков. Отклонение толщины от заданного значения, практически неизбежное при изготовлении волноводного слоя, ухудшает синхронизм. В работе [5] для композиций ЖК мономер-бензальдегидный полимер обнаружено фотонаведенное двулучепреломление, создаваемое под действием линейно-поляризованного УФ облучения. Это явление свидетельствует о фоточувствительности мезогенных групп мономера, которая могла бы позволить с помощью УФ облучения модифицировать  $n_o$  и  $n_e$  волноводного слоя из отвержденного ЖК мономера и корректировать условия синхронизма при отклонении толщины слоя от оптимального значения.

Цель настоящей работы заключается в экспериментальном исследовании волноводных свойств фотоотвержденных слоев ЖК мономера и их изменения при УФ облучении.

## Эксперимент

Волноводные пленки формировались на кварцевых подложках из ЖК мономера RMM491, Мерк. В качестве ориентанта использовали бензальдегидный полимер М-15, слой которого толщиной 0.08-0.09 мкм наносили из раствора методом центрифугирования на подложку, натирали тканью в определенном направлении и облучали УФ светом. Затем на поверхность ориентирующего слоя также центрифугированием наносили раствор RMM491. В процессе удаления растворителя происходила ориентация ЖК мономера, который затем фотополимеризовался в вакууме. Волноводные показатели преломления мод  $N$  полученных анизотропных слоев измеряли с помощью призмы, прижатой к волноводу, методом  $m$ -линий [6], источником излучения служил гелий-неоновый лазер ( $\lambda=0.633$  мкм). По измеренным значениям  $N$  вычисляли показатели преломления  $n_o$  (ТМ моды) и  $n_e$  (ТЕ моды), а также толщину волноводного слоя  $h$ . Для этого решали систему уравнений поперечного резонанса (1) для двух мод одной поляризации, но различного порядка  $m$ .

$$\frac{2\pi h \sqrt{n_e^2 - N^2}}{\lambda} - \arctg\left(\frac{N^2 - n_o^2}{\sqrt{n_e^2 - N^2}}\right) - \arctg\left(\frac{N^2 - n_e^2}{\sqrt{n_e^2 - N^2}}\right) = m\pi$$

$$\frac{2\pi h \sqrt{n_o^2 - N^2}}{\lambda} - \arctg\left(\frac{n_o^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{N^2 - n_s^2}{n_o^2 - N^2}}\right) - \arctg\left(\frac{n_o^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N^2 - n_c^2}{n_o^2 - N^2}}\right) = m\pi \quad (1)$$

Здесь  $n_c=1$ -показатель преломления покровного слоя (воздух),  $n_s=1.46$ -показатель преломления кварцевой подложки. Облучение волноводного слоя с целью фотомодификации его показателей

преломления вели светом лампы ДРШ-250, прошедшим фильтр БС5.

### Результаты и их обсуждение

Изготовленные полимерные волноводы направляли несколько мод ТЕ и ТМ поляризации. Их волноводные показатели преломления вместе с рассчитанными величинами  $n_o$  и  $n_e$  приведены в таблице. Вычисленная по этим данным толщина волноводного слоя  $h=1.77$  мкм, что соответствует результатам измерения с помощью интерференционного микроскопа. Найденные величины показателей преломления позволили с помощью выражений (1) рассчитать дисперсионные кривые в виде зависимостей волноводного показателя преломления мод от толщины волноводного слоя (рис. 1, кривые 0, 1, 2). Семейство дисперсионных кривых показывает, что для толщин волноводного слоя, соответствующих равенству волноводных показателей различных мод (точки пересечения), происходит синхронное распространение этих мод.

Таблица. Параметры полимерного ЖК волновода

m	$N_{TE}$	$N_{TM}$
0	1.665	1.524
1	1.639	1.501
2	1.594	1.461
3	1.533	-
4	1.462	-
Рассчитанные показатели преломления волноводного слоя	$n_e=1.675$	$n_o=1.532$

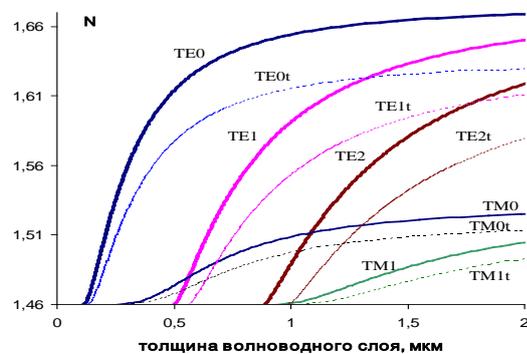


Рис. 1. Дисперсионные кривые для необлученного (0, 1, 2) и УФ облученного (0t, 1t, 2t) волновода

В процессе УФ облучения наблюдается смещение линий m-спектра, свидетельствующее об уменьшении показателей преломления волноводного слоя и согласующееся с представлениями о фотолизе мезогенных фрагментов ЖК полимера. Из рисунка видно, что толщины, обеспечивающие синхронизм мод, посредством облучения могут быть изменены на десятые доли микрона. Этого вполне достаточно для компенсации отклонений толщины получаемого слоя от заданной.

Рис. 2 показывает зависимости от времени облучения рассчитанных значений  $n_e$  (верхняя кривая) и  $n_o$  (нижняя кривая).

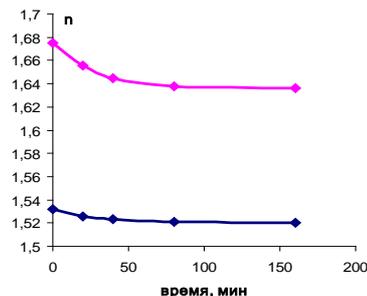


Рис. 2. Изменение показателей преломления волноводного слоя при УФ облучении

### Заключение

Исследованные анизотропные полимерные волноводы на основе фотоотверждаемого ЖК мономера продемонстрировали изменение волноводных параметров при УФ облучении, которое можно использовать для оптимизации условий синхронного распространения волноводных мод, а также для создания полосковых волноводных структур.

### Список литературы

1. Trofimova A. et al. // SID Symposium Digest of Technical Papers. 2013. № P16.2. P. 258 – 261.
2. Trofimova A., Mahilny U. // J.Opt.Soc.Am.B. 2014. V. 31. № 5. P. 948-952.
3. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер.1. 2014. № 2. С. 17–22.
4. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы 11 Международной конференции. - Мн., 2015. С.254-255.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер.1. 2015. № 1. С. 9.13.
6. Ulrich R., Torge R. // Appl.Opt. 1973. V. 12. № 12. P. 2901 – 2908.

## MODIFICATION OF WAVEGUIDE PROPERTIES OF A POLYMERIC LC LAYER UNDER UV RADIATION

Uladzimir Mahilny, Katsiaryna Mankevich, Aliaksandr Stankevich  
Belarusian State University, 4 Nesavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, mogilny@bsu.by

Anisotropic polymer waveguides based on a photopolymerizable LC monomer were fabricated and investigated. A change in their waveguide parameters with UV irradiation was observed. It is proposed to use the effect of photochemical transformations of the polymer LC layer to optimize the conditions for the synchronous propagation of waveguide modes.

## ФОРМИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНО ПОГЛОЩАЮЩЕГО СВЧ ИЗЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.Д. Парфимович<sup>1)</sup>, М.В. Гринченко<sup>1)</sup>, P. Zukowski<sup>2)</sup>, О.В. Мильчанин<sup>1)</sup>, К. Czarnaka<sup>2)</sup>  
А.Г. Ткачев<sup>3)</sup>, Т.П. Дьячкова<sup>3)</sup>, Н.Р. Меметов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, irongrivus71@gmail.com

<sup>2)</sup>Люблинский технический университет, ул. Nadbystrzycka 38a, 20-618 Люблин, Польша

<sup>3)</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Изготовлены образцы композитов на основе двухкомпонентного эпоксидного полимера Specifix-20 при диспергировании в нем различных многостенных углеродных нанотрубок (марок «Таунит» и «Таунит-М») с использованием методики совместного гидромеханического и ультразвукового перемешивания. Установлено, что при 8 вес.% материала «Таунит-М» и 16 вес.% материала «Таунит», происходит резкое увеличение проводимости композитов (на 5 и 8 порядков соответственно) в сравнении с исходным полимером. В композитах с максимальными концентрациями нанотрубок (8 вес.% материала «Таунит-М» и 16 вес.% материала «Таунит») проявляется эффект сильного поглощения (60 % для «Таунит-М» и 53 % для «Таунит») электромагнитного излучения в  $K_a$ -диапазоне (26-38 ГГц). Результаты работы обсуждены в предположении формирования в структуре композита с максимальными концентрациями добавок объемной трехмерной проводящей сетки за счет переплетений сгустков нанотрубок, что в результате и приводит к появлению проводящих и поглощающих свойств материала.

### Введение

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) с каждым годом привлекают все больше внимание в фундаментальных и прикладных областях научных исследований [1, 2]. Электрические и механические свойства нанотрубок позволяют применять их в сочетании с полимерами в качестве новых технологических материалов, в том числе предназначенных для экранирования рабочего пространства и чувствительных приборов от электромагнитного излучения (ЭМИ) [3]. В данный момент времени синтез однослойных нанотрубок является дорогим процессом, в основном из-за малого выхода конечного материала, что негативно сказывается на возможности коммерческого применения [4, 5]. Наиболее перспективным представляется использование в качестве добавок в полимеры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), производство которых в промышленном масштабе уже налажено в ряде стран. Следует отметить, что при создании композитных материалов, содержащих МУНТ, остро встает проблема их диспергирования в полимерной матрице. В процессе синтеза МУНТ происходит их самоорганизация в микроскопические гранулы и «запутывание» массивов нанотрубок в клубки [6]. В результате при перемешивании нанотрубок в матрице полимера трудно достичь однородного заполнения объема материала одиночными трубками и, как следствие, эффект перколяции наблюдается при высоких концентрациях углеродного наноматериала. Поэтому поиск новых методов диспергирования МУНТ в полимерах или путей их совершенствования представляется важным и актуальным в настоящее время.

В данной работе для решения этой проблемы использовался метод диспергирования, основанный на совместном (одновременном) ультразвуковом и гидромеханическом перемешивании углеродных нанотрубок в матрице эпоксидного по-

лимера. Также в работе проводился сравнительный анализ влияния размерных характеристик МУНТ (диаметры трубок), включенных в состав композитов, на их электрофизические и оптические свойства.

### Методика эксперимента

В работе в качестве исходной полимерной матрицы был выбран оптически прозрачный безусадочный двухкомпонентный полимер марки Specifix-20 (эпоксидная смола + отвердитель). В качестве наполнителя выступали многостенные углеродные нанотрубки двух типов - производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) с торговым названием «Таунит» и «Таунит-М». Для материала «Таунит» средние размеры внешнего и внутреннего диаметра составили 20–70 нм и 5–10 нм, соответственно. МУНТ «Таунит-М» отличаются меньшими размерами внешнего и внутреннего диаметров: 8–15 нм и 4–8 нм, соответственно. Длина обоих типов трубок не менее 2 микрон.

При изготовлении композитных образцов углеродные нанотрубки добавлялись непосредственно в смолу эпоксидного полимера, где происходило их диспергирование путем длительного гидромеханического перемешивания (до 2000 об/мин), а также при одновременном ультразвуковом воздействии на частоте 35 кГц, при температуре 65°C в течение 2-4 часов. Повышение температуры при диспергировании проводилось с целью снижения вязкости смолы. В процессе диспергирования углеродные нанотрубки добавлялись порционно, небольшими выборками, чтобы предотвратить образование крупных кластеров. Максимально возможные значения добавок УНТ (без потери механической прочности конечного композита) в матрице Specifix-20 для материалов «Таунит» составили 16 вес.%, а для «Таунит-М» - 8 вес.%.

Исследования электрофизических характеристик композитных материалов проводилось в широком температурном (20–375 К) и частотном (50 Гц – 1 МГц) диапазоне на установке частотной диэлектрической спектроскопии [7]. Для определения коэффициента поглощения электромагнитного излучения композитными материалами в СВЧ-диапазоне ( $K_a$ -диапазон) использовался скалярный анализатор цепей R2-408R [8].

### Результаты исследований

На рисунках 1-2 представлены частотные и температурные зависимости проводимости композитов в зависимости от типа и концентрации добавок многостенных углеродных нанотрубок.

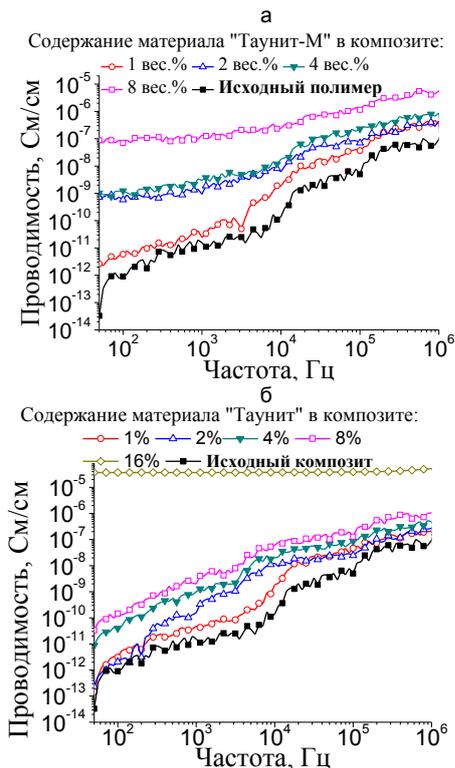


Рис. 1. Частотная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ «Таунит-М» (а) и «Таунит» (б)

Можно выделить ряд основных закономерностей.

С увеличением количества добавок МУНТ в материале наблюдается существенное увеличение проводимости, особенно это выражено в низкочастотном диапазоне измерений (рис. 1). При минимальной частоте в 50 Гц наблюдается рост проводимости на 5 порядков при использовании 8 вес.% «Таунит-М» и на 8 порядков для 16 вес.% материала «Таунит».

Для небольших концентраций МУНТ в композите наблюдается такая же зависимость проводимости от частоты, как и для исходного полимера – с ростом частоты измерений происходит заметный рост проводимости. Это является характерным для полярных диэлектриков. Для больших концентраций добавок эта зависимость менее выражена. В образце с 8 вес.% материала

«Таунит-М» на частотах измерений до 10 кГц значение проводимости имеет постоянное значение порядка  $10^{-7}$  См/см. Подобное поведение наблюдается и для композитного материала с 16 вес.% материала «Таунит» – значение проводимости остается постоянным ( $\sim 10^{-5}$  См/см) во всем измеряемом частотном диапазоне.

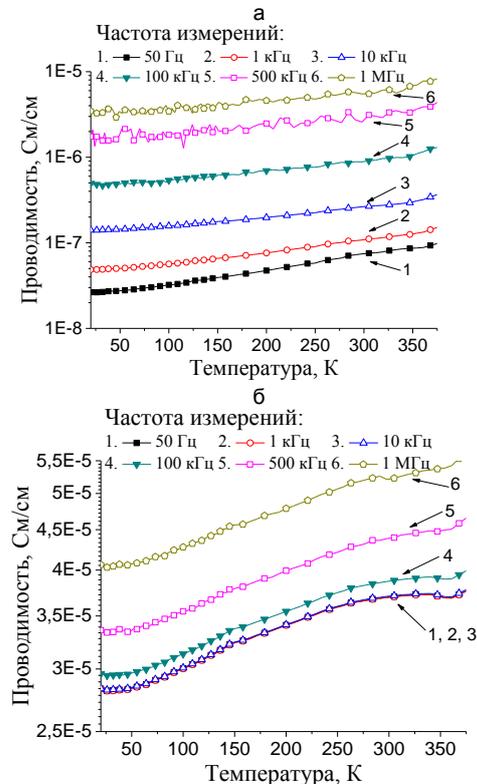


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ: а – композит с 8 вес.% материала «Таунит-М»; б – композит с 16 вес.% материала «Таунит»

В образцах композитов с большими концентрациями МУНТ наблюдается монотонный рост проводимости с ростом температуры (во всем частотном диапазоне – рис. 2), что характерно для полупроводникового типа проводимости в материале. Тип проводимости всего композитного материала хорошо согласуется с полупроводниковым типом МУНТ [9]. Мы полагаем, что в этом случае в структуре композита формируется объемная трехмерная проводящая сетка за счет перекрытия и объединения различных сгустков и кластеров полупроводниковых МУНТ, что в результате и приводит к существенному увеличению проводимости всего материала и проявлению им «квази-полупроводниковых» свойств.

Наличие добавок МУНТ в эпоксидных композитах влияет и на процессы поглощения ЭМИ ( $K_a$ -диапазон) композитными материалами (таблица 1). Увеличение концентрации МУНТ в эпоксидных композитах приводит к увеличению коэффициентов поглощения данными образцами. Для композита с 8 вес.% материала «Таунит-М» коэффициент поглощения увеличивается от 30% (на 26 ГГц) до 60% (на 38 ГГц). В то время как у образца с 16 вес.% материала «Таунит» коэффициент по-

глощения увеличивается от 20 % (на 26 ГГц) до 53 % (на 38 ГГц). Следует отметить, что данные измерения проводились на образцах с толщинами, составляющими менее 0.2 от длин волн электромагнитных излучений.

Таблица 1. Коэффициенты поглощения для композитных материалов с добавками из МУНТ

Концентрация добавки	Таунит		Таунит-М	
	26 ГГц	38 ГГц	26 ГГц	38 ГГц
0 вес. %	4 %	4.6 %	4 %	4.6 %
1 вес. %	4 %	3 %	7.3 %	10 %
2 вес. %	6 %	4 %	8 %	11 %
4 вес. %	7 %	8 %	8.3 %	26 %
8 вес. %	7.5 %	11 %	30 %	60 %
16 вес. %	20 %	53 %	-	-

Исходя из представленных в работе данных, можно отметить влияние геометрических характеристик углеродных нанотрубок на электрофизические и оптические параметры композитов. При сравнимых режимах диспергирования для УНТ с меньшим диаметром («Таунит-М») требуется меньшее количество их добавок для достижения сравнимых значений проводимости и коэффициента поглощения.

### Заключение

Таким образом, наиболее существенные изменения электрофизических параметров происходят при 8 вес. % материала «Таунит-М» и 16 вес. % материала «Таунит» - проводимость растет на 5 и 8 порядков. Мы предполагаем, что в композите формируется трехмерная проводящая сетка из углеродных нанотрубок, формируемая за счет переплетений и объединений различных

жгутов, сгустков и кластеров углеродных трубок. В результате становится возможным процесс переноса заряда по всему объему композита и придание ему проводящих свойств («квазиполупроводниковый» тип проводимости), сравнимых с проводящими свойствами самих МУНТ, которые, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Формирование объемной трехмерной проводящей сетки в структуре композита приводит к появлению неоднородных локальных областей с различными проводящими характеристиками материала, на границах раздела которых происходит многократное преломление и отражение падающего излучения, что препятствует прохождению ЭМИ через композит. Это и приводит к росту коэффициента поглощения СВЧ излучений композита при увеличении в нем концентрации МУНТ.

### Список литературы

1. Харламова М.В. // Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 11. С. 1146-1174.
2. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233-275.
3. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Муноз Э. и др. // Журнал технической физики. 2011. Т. 81. № 11. С. 140-145.
4. Maruyama T. et al. // Carbon. 2016. V. 96. P. 6-13.
5. Yang F. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 606-615.
6. Zolotukhin I.V. et al. // Technical Physics Letters. 2006. V. 32. № 3. P. 199-200.
7. Koltunowicz T.N. // Journal of applied spectroscopy. 2015. V. 82. № 4. P. 623-628.
8. Bychanok D. et al. // Progress In Electromagnetics Research. C. 2016. V. 66. P. 77-85.
9. Postma H.W. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 16. P. 10653-10656.

## THE INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TYPE OF CARBON NANOTUBES IN THE EPOXY COMPOSITE ON ITS ELECTROPHYSICAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS

Ivan Parfimovich<sup>1</sup>, Maxim Grinchenko<sup>1</sup>, Pavel Zukowski<sup>2</sup>, Oleg Milchanin<sup>1</sup>, Karolina Czarnaka<sup>2</sup>  
Alexey Tkachev<sup>3</sup>, Tatyana Dyachkova<sup>3</sup>, Nariman Memetov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, irongrivus71@gmail.com

<sup>2</sup>Lublin University of Technology, 38a Nadbustrzycka str., 20-618 Lublin, Poland

<sup>3</sup>Tambov State Technical University, 106 Sovetskaya str., 392000 Tambov, Russia

A method of dispersing of multi-walled carbon nanotubes in a Specifix-20 two-component polymer (epoxy resin + hardener) using joint hydromechanical and ultrasonic agitation was developed. New composite materials with carbon nanotubes were produced. It was found that the sharp increase in the conductivity of composites in comparison with initial polymer occurs at 8 wt.% of Taunit-M and 16 wt.% of Taunit. It was shown that strong absorption properties of the composite materials are manifested only with substantial weight additives of the multi-walled carbon nanotubes due to the electrical conductivity of the composites. The "size effect" of the additive type on the optical characteristics of the obtained composite materials was elucidated. It was shown that at high MWCNT concentrations in the epoxy-based composite, even considering that the nanotubes lie inside the matrix as clots, the formation of bulk conducting channels, the interaction between which through the nano-sized regions of the dielectric matrix leads to significant conductivity of the entire composite, takes place. This can explain the strong EMR absorption effect in the frequency range of 26-38 GHz for the composites with the maximum concentrations of the MWCNTs (8 wt.% for "Taunit-M" and 16 wt.% for "Taunit").

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ

И.Н. Пархоменко<sup>1)</sup>, И.А. Романов<sup>1)</sup>, Ф.В. Потемкин<sup>2)</sup>,  
Д.В. Шулейко<sup>2)</sup>, Ф.В. Кашаев<sup>2)</sup>, Т. Koltunowicz<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
220030 Минск, пр. Независимости 4, Беларусь, parhomir@yandex.by  
<sup>2)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия, ergeo@mail.ru

<sup>3)</sup>Люблинский технический университет, ул. Nadbystrzyska 38a, 20-618 Люблин, Польша

Представлены результаты по воздействию термической и лазерной обработки на фотолюминесценцию тонких пленок нитрида кремния с избытком кремния 5-7 %, полученных методом плазмохимического газофазного осаждения. Термический отжиг проводился при температурах 900-1100°C в течение часа. Лазерный отжиг осуществлялся с помощью наносекундных импульсов излучения рубинового лазера с плотностью энергий в диапазоне 0.45-1.4 Дж/см<sup>2</sup>. Показано, что импульсный лазерный отжиг с плотностью энергии 1.1 Дж/см<sup>2</sup> приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции на порядок и сдвигу максимума ФЛ в синюю область, в то время как после равновесного изотермического отжига наблюдается сдвиг максимума ФЛ в красную область и снижение интенсивности свечения.

### Введение

В настоящее время для перехода кремниевой микроэлектроники на качественно новый уровень развития необходимо введение оптических каналов передачи сигналов между вычислительными блоками. В связи с этим актуальной задачей современного материаловедения является создание новых материалов на основе кремния с высоким квантовым выходом. Одним из таких перспективных материалов является нитрид кремния – диэлектрик, применяемый в современной микроэлектронной промышленности в качестве пассивирующих и изолирующих слоев. При разработке светоизлучающих слоев на основе нитрида кремния особое внимание ученых привлекают нестехиометрические пленки SiN<sub>x</sub><1.3, обогащенные кремнием, на основе которых возможно формирование системы «нанокристаллы Si в окружении диэлектрической матрицы». С целью повышения эмиссии нитрида кремния активно исследуется влияние режимов осаждения и последующих термообработок на его люминесцентные свойства [1, 2]. Наряду с длительными высокотемпературными обработками для этой цели также применялись импульсные лазерные отжиги [3, 4]. В работах по лазерному отжигу основное внимание уделялось влиянию режимов лазерного отжига на структуру сформированных в нитридной матрице кластеров кремния. Однако вопрос о вкладе кластеров кремния в излучательную комбинацию пленок нитрида кремния с избытком кремния остается спорным. Цель настоящей работы – выявить особенности модификации люминесцентных свойств пленок нитрида кремния, обогащенных кремнием, под влиянием равномерного изотермического отжига и локальных воздействий наносекундных импульсов излучения рубинового лазера в широком диапазоне плотностей энергий.

### Эксперимент

В качестве исходной структуры SiN<sub>x</sub>/Si использовалась пластина монокристаллического кремния ориентации (100), на которую методом

плазмохимического газофазного осаждения при температуре 350°C нанесена пленка нитрида кремния. Соотношение реагирующих газов моносилана (SiH<sub>4</sub>) и азота (N<sub>2</sub>) в газовой смеси составляло 1/3. Толщина нитридной пленки, измеренная с помощью метода эллипсометрии, составляла 90 нм. После осаждения из полученной структуры SiN<sub>x</sub>/Si вырезались образцы размером 1×1 см<sup>2</sup>. Одна часть образцов отжигалась в печи с резистивным нагревом в диапазоне температур 900-1100°C в течение 60 мин в азоте. Другая часть образцов облучалась одиночными импульсами излучения рубинового лазера (λ=0.69 мкм, длительность импульса по полувывсоте 20 нс в диапазоне плотностей энергий (E) от 0.45–1.4 Дж/см<sup>2</sup>. Оптическая схема лазера обеспечивала высокую однородность облучения. Неравномерность распределения энергии моноимпульса в пятне не превышала ± 5%. Энергия облучения воспроизводилась от импульса к импульсу с отклонением не выше ± 1.5-2%. Область лазерного воздействия составляла 4 мм в диаметре.

Стехиометрический состав пленки нитрида кремния контролировался методом резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с энергией 1.3 МэВ. Модификация поверхности при отжиге контролировалась с помощью оптической микроскопии (Nicon Eclipse LV150). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) возбуждались HeCd лазером (325 нм).

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 изображены спектры POP и рассчитанные с помощью программы «HEAD» концентрационные профили атомов Si и N по глубине нитридной пленки в исходных структурах SiN<sub>x</sub>/Si. Как видно из рисунка, состав слоя SiN<sub>x</sub> по толщине практически не изменяется. Из данных POP были рассчитаны стехиометрический параметр  $x = 1-1.1$ , который характеризует отношение концентрации атомов азота к концентрации атомов кремния в пленке, а также избыток кремния (5-7 %) в сравнении со стехиометрией по формуле:

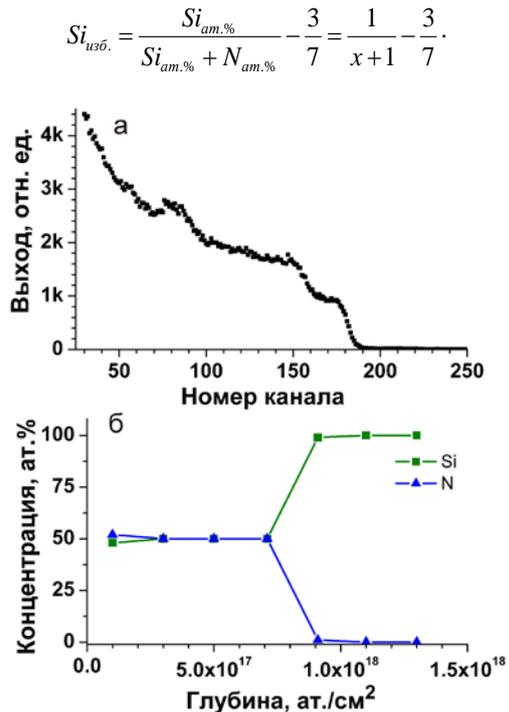


Рис. 1. Спектр POP (а) и профиль распределения концентраций Si и N (б) по глубине нитридного слоя

На рисунке 2 представлены спектры ФЛ исходной пленки и образцов, прошедших длительный печной отжиг при температурах 900–1100°C. Спектр исходного образца представляет собой широкую полосу с максимумом около 520 нм. После длительных печных отжигов интенсивность ФЛ заметно уменьшается, а максимум ФЛ сдвигается в красную область. Стоит также отметить, что с увеличением температуры отжига наблюдается небольшой «красный сдвиг» максимума люминесценции.

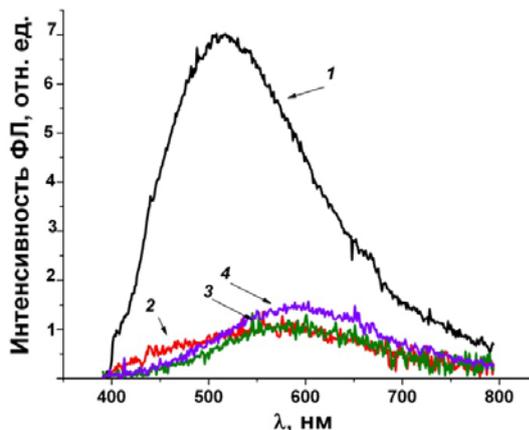


Рис. 2. Спектры ФЛ исходного (1) и прошедших термический отжиг при температурах 900 (2), 1000 (3) и 1100 °C (4) образцов SiN<sub>x</sub>/Si

В случае исходного образца широкая полоса ФЛ, вероятнее всего, обусловлена излучательным переходом электронов между «хвостами» зон проводимости нитрида кремния и уровнем К-центра [5]. К-центр – собственный дефект в нитриде кремния, представляющий собой оборван-

ную связь кремния, координированную тремя атомами азота.

Появление после длительной термообработки слабой полосы в красной области, а также «красный сдвиг» и небольшое увеличение интенсивности этой полосы с возрастанием температуры отжига дает основание предполагать, что ФЛ отожженных образцов обусловлена формированием кремниевых нанокристаллов в матрице нитрида кремния. Для подтверждения вклада кремниевых нанокристаллов в люминесценцию отожженных структур SiN<sub>x</sub>/Si была проведена пассивация образцов водородом, после которой сигнал люминесценции от кластеров должен усиливаться [1].

Спектры до и после пассивации представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка, сигнал ФЛ для исходного образца уменьшается, а для отожженного при 1100°C практически исчезает. Это говорит о том, что природа ФЛ как для исходного, так и для отожженных образцов связана с дефектами, вклад в ФЛ от которых уменьшается после пассивации. Падение интенсивности свечения после отжигов при 900–1100°C, вероятно, связано с резким уменьшением концентрации К-центров [6]. Кроме того, после высокотемпературного длительного отжига, приводящего к упорядочиванию структуры, следует ожидать уменьшения плотности хвостовых состояний зоны проводимости. Увеличение интенсивности с ростом температуры отжига от 900 до 1100°C можно объяснить увеличением концентрации N-центров в нитридной пленке [6], а также излучательной рекомбинацией на интерфейсах Si кластер/матрица SiN<sub>x</sub>. Таким образом, свечение пленок нитрида кремния с небольшим избытком кремния обусловлено электронными переходами между уровнями дефектов и зоной хвостовых состояний.

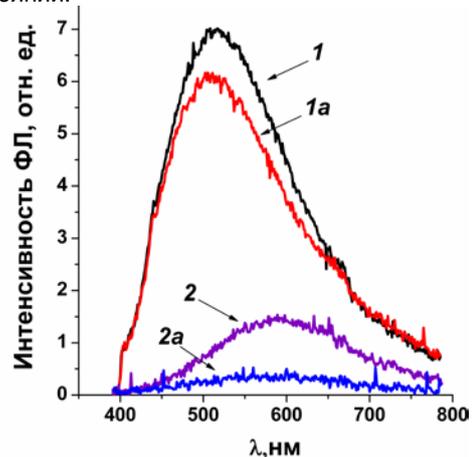


Рис. 3. Спектры ФЛ исходного (1, 1а) и прошедшего термический отжиг при температуре 1100 °C (2, 2а) образцов SiN<sub>x</sub>/Si до (1, 2) и после (1а, 2а) пассивации

На рисунке 4 представлены спектры ФЛ образцов до и после лазерного отжига. Как видно из рисунка, облучение лазерными импульсами с плотностью энергий  $E = 0.45 \text{ Дж/см}^2$  и  $E = 0.7 \text{ Дж/см}^2$  не приводит к изменению спектра ФЛ нитридной пленки. Однако увеличение плотности энергии в импульсе до  $1.1 \text{ Дж/см}^2$  приводит

к увеличению интенсивности свечения на порядок и смещению максимума ФЛ в синюю область. Стоит отметить, что полоса в синей области имеет сложную форму. Облучение лазерным импульсом с  $E = 1.4 \text{ Дж/см}^2$  также приводит к увеличению интенсивности ФЛ, однако в меньшей степени по сравнению с образцом, облученным импульсом с  $E = 1.1 \text{ Дж/см}^2$ .

При лазерном воздействии импульсами с меньшими плотностями энергии  $E = 0.45 \text{ Дж/см}^2$  и  $E = 0.7 \text{ Дж/см}^2$  никаких изменений в рельефе поверхности нитридной пленки на снимках оптической микроскопии не выявлено. Лазерный отжиг импульсами с высокими плотностями энергии  $E = 1.1 \text{ Дж/см}^2$  и  $E = 1.4 \text{ Дж/см}^2$  приводит к образованию шероховатой поверхности, что видно визуально и на снимках микроскопии.

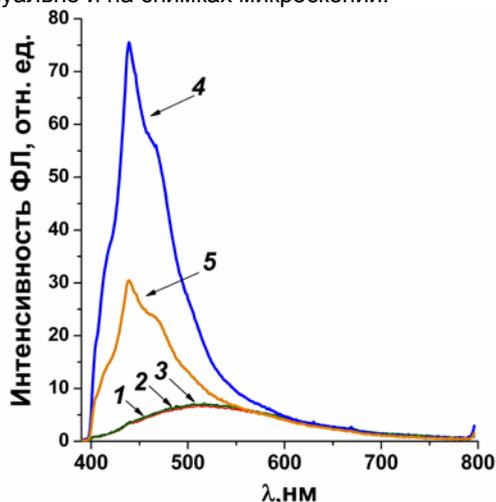


Рис. 4. Спектры ФЛ исходного образца (1) и образцов, прошедших лазерный отжиг при плотностях энергии в импульсе 0,45 (2), 0,7 (3), 1,1 (4), 1,4 Дж/см<sup>2</sup> (5)

Развитая поверхность пленки нитрида кремния после лазерного отжига с высокими плотностями энергии способствует усилению поглощения возбуждающего излучения, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности ФЛ. Кроме этого, при лазерном отжиге нагрев и плавление поверхностного слоя пленки могут приводить к увеличению концентрации собственных

дефектов, а также к появлению неоднородной структуры, приводящей к увеличению плотности хвостовых состояний. Это, в свою очередь, также приводит к увеличению интенсивности ФЛ.

### Заключение

Показано, что при изотермическом и лазерном воздействиях люминесцентные свойства пленки нитрида кремния изменяются по-разному. Так, спектр исходной пленки нитрида кремния с небольшим избытком кремния (5-7 %) представляет собой широкую полосу в видимой области спектра с максимумом при 520 нм. При лазерном отжиге импульсами с  $E = 0.45 \text{ Дж/см}^2$  и  $E = 0.7 \text{ Дж/см}^2$  никаких изменений как на спектрах ФЛ, так и на снимках оптической микроскопии не выявлено. Однако лазерный отжиг импульсами с высокими плотностями энергии  $E = 1.1 \text{ Дж/см}^2$  и  $E = 1.4 \text{ Дж/см}^2$  приводит к существенному увеличению интенсивности ФЛ и сдвигу ее максимума в синюю область. Равновесный термический отжиг с использованием резистивного нагрева приводит к существенному тушению свечения и к сдвигу максимума ФЛ в красную область. Показано, что основной вклад в наблюдаемую ФЛ дают излучательные переходы между зоной хвостовых состояний и собственными дефектами нитрида кремния (К- и N-центры), а не кремниевые кластеры.

Авторы выражают благодарность Н.С. Ковальчук за осаждение исходных структур.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ по проекту Ф17PM-079.

### Список литературы

1. Hiller D., et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 73. P. 204301-1–204301-9.
2. Zeng X.X. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 154314.
3. Корчагина Т.Т., Володин В.А., Chichkov B.N. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 12. С. 1660–1665.
4. Chung C.K., Li C.H., Chen T.S. // Laser Phys. Lett. 1993. V. 73. № 12. P. 8297–8303.
5. Parkhomenko I., Vlasukova L., Komarov F., et al. // Thin Solid Films 2017. V. 626. P. 70–75.
6. Warren W.L. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 11. P. 3685–3689.

## EFFECT OF THERMAL AND LASER ANNEALING ON SI-RICH SILICON NITRIDE FILMS PHOTOLUMINESCENCE

I.N. Parkhomenko<sup>1</sup>), I.A. Romanov<sup>1</sup>), F.V. Potemkin<sup>2</sup>),  
D.V. Shuleyko<sup>2</sup>), F.V. Kashaev<sup>2</sup>), Tomasz Koltunowicz<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, parhomir@yandex.by

<sup>2</sup>)Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, epge@mail.ru

<sup>3</sup>)Lublin University of Technology, 38a Nadbużrzycka str., 20-618 Lublin, Poland

The effect of thermal and laser annealing on photoluminescence (PL) of PECVD silicon nitride films with Si excess 5–7 % has been investigated. The thermal treatment was carried out at 900–1100 °C for hour. The laser annealing was realised by nanosecond impulses of ruby laser at density of energy in the range of 0.45–1.4 J/cm<sup>2</sup>. It was shown, impulse laser annealing with density of energy 1.1 J/cm<sup>2</sup> results in increase of PL intensity and blue shift of PL maxima, while thermal annealing results in quenching luminescence and red shift of PL maxima.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННОГО ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И ПОСЛОЙНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКА

Е.А. Петрикова<sup>1)</sup>, А.Д. Тересов<sup>2)</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>3)</sup>  
<sup>1-3)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,  
 пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия,

<sup>1)</sup>elizmarkova@yahoo.com, <sup>2)</sup>tad514@yandex.ru, <sup>3)</sup>yufi55@mail.ru

Работа направлена на выявление и анализ закономерностей формирования структуры и свойств образцов сплава на основе титана ВТ6, полученных методами традиционной металлургии и сформированных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания в вакууме титанового порошка марки ВТ6 с размером частиц 40-100 мкм. Дополнительное модифицирование образцов осуществляли, облучая поверхность интенсивным импульсным электронным пучком. Показано, что воздействие импульсного электронного пучка на поверхность образцов, сформированных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания, приводит к значительному уменьшению шероховатости и пористости поверхностного слоя материала, формированию в поверхностном слое поликристаллической структуры (размер зерен 15-60 мкм) с субструктурой в виде ячеек кристаллизации (размер ячеек 0.5-1.2 мкм). Электронно-пучковая обработка литых образцов при указанных параметрах пучка электронов приводит к формированию в поверхностном слое поликристаллической структуры (размер зерен 50-800 мкм) с пластинчатой внутривзеренной субструктурой. Механические испытания, выполненные путем растяжения плоских образцов, показали, что наиболее высоким сочетанием прочности и пластичности обладают образцы, полученные методом послойного селективного электронно-пучкового спекания с последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком.

### Введение

Развивающиеся в настоящее время аддитивные технологии (АМ-технологии) работают по принципу послойного выращивания изделия на основе его компьютерной 3D-модели посредством нанесения слоев разной толщины [1-3].

Формирование изделия происходит в тонком (50-100 мкм) слое металлического порошка, где отдельные частицы спекаются под действием подводимого тепла. Общей проблемой в той или иной мере, характерной для всех видов АМ-технологий, является проблема обеспечения надлежащей микроструктуры синтезированного материала, устранения пористости.

В работах [4, 5] для минимизации пористости предложен способ, согласно которому производят повторное сплавление слоя, т. е. каждый слой «обрабатывается» лазером дважды. В результате пористость снижается на порядок, однако при этом почти вдвое увеличивается время построения детали. Следующим недостатком АМ-технологий является анизотропия структуры и свойств материала, высокие внутренние напряжения, что неизбежно при послойном принципе создания изделия. Весьма часто на границе изделие-порошок образуется пористый слой с большой шероховатостью, обусловленный недостаточным уровнем сплавления отдельных частиц порошка.

В [6, 7] проанализировав возможности современных аддитивных технологий, выделены следующие основные их преимущества: (1) создание объекта с помощью одной процедуры; (2) возможность изготовления объекта, который не может быть изготовлен иным способом; (3) построение объекта любой сложности с минимальными временными затратами на приготовление процесса (нет необходимости в разработке технологического процесса); (4) построение объекта, элементы которого состоят из разных материалов; и недостатки: (1) дорогостоящие расходные материалы; (2) невысокая точность при быстрой

печати; (3) относительно низкая прочность изделий; (4) необходимость в некоторых случаях последующей обработки поверхности.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ структуры и механических свойств образцов сплава на основе титана ВТ6, полученных методами традиционной металлургии и послойного селективного электронно-пучкового спекания в вакууме титанового порошка марки ВТ6 с размером частиц 40-100 мкм.

### Материал и методики исследования

Материалом исследования являлись образцы титанового сплава марки ВТ6, различающиеся способом подготовки к исследованиям. Первая партия образцов (литые образцы) была вырезана из прутка диаметром 15 мм (предварительная термомеханическая обработка образцов соответствовала ГОСТ 22178-76) параллельно продольной оси заготовки. Вторая партия образцов была изготовлена методом послойного селективного электронно-пучкового спекания в вакууме (установка «Arcam A2X» фирмы Arcam (Швеция) [8]) титанового порошка марки ВТ6 с размером частиц 40-100 мкм (АМ-технология). Половина образцов первой и второй партии была подвергнута облучению интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [9]. Облучение образцов осуществляли при следующих параметрах работы установки: энергия ускоренных электронов 15 кэВ, плотность энергии в импульсе 45 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульсов 200 мкс, количество импульсов на участок поверхности 10, частота следования импульсов 0.3 с<sup>-1</sup>, рабочее давление в камере 3.5·10<sup>-2</sup> Па (Ar). Механические испытания материала на растяжение (установка «Instron, модель 3369») осуществляли на образцах с узкой частью с параллельными сторонами и прямоугольными концами. Структуру образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (прибор SEM-515 «Philips»).

## Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты испытаний на растяжение образцов сплава ВТ6, полученных различными методами.

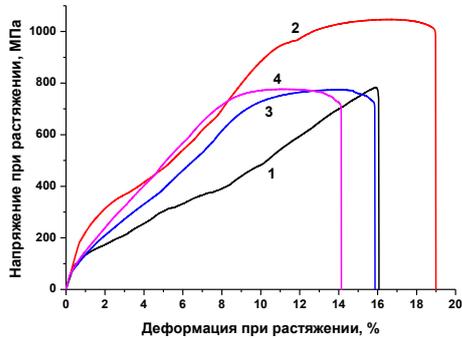


Рис. 1. Кривые деформационного упрочнения образцов титанового сплава ВТ6, изготовленных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания в вакууме (№1 и №2), и литых образцов (№3 и №4), полученных при испытаниях на растяжение; 1 – АМ-технология; 2 – АМ-технология с последующим облучением электронным пучком на установке «СОЛО»; 3 – литой материал; 4 – литой материал после дополнительной обработки интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО»

Анализируя результаты, представленные на рис. 1, можно обнаружить, что наиболее высоким сочетанием механических свойств обладают образцы, полученные методами АМ-технологии и дополнительно облученные интенсивным импульсным электронным пучком. Очевидно, что выявленные различия в механических свойствах обусловлены различием в состоянии дефектной структуры исследуемых материалов. Исследование зеренной структуры образцов сплава ВТ6, сформированных методами АМ-технологии и традиционной металлургии, показали, что облучение интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» приводит к формированию поликристаллической структуры, размеры зерен которой в первом случае (рис. 2а) изменяются в пределах 15-60 мкм; во втором (рис. 2б) – в пределах 50-800 мкм. В объеме зерен образца, сформированного методами АМ-технологии и дополнительно облученного электронным пучком на установке «СОЛО» формируется структура ячеистой кристаллизации с размером ячеек 0.5-1.2 мкм. В объеме зерен литых образцов сплава ВТ6, дополнительно облученных интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО», наблюдается грубая пластинчатая структура. Выполнены исследования поверхности разрушения сплава на основе титана ВТ6 в литом состоянии и полученного методами АМ-технологии. Анализ структуры не выявил существенных отличий в структуре поверхности излома литого материала и материала, полученного методами АМ-технологии и дополнительно облученного интенсивным электронным пучком на установке «СОЛО». технологии, после дополнительного облучения

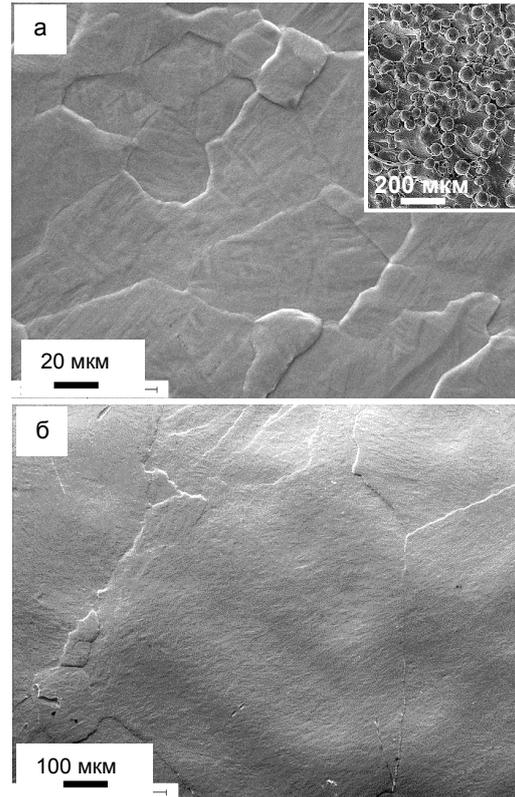


Рис. 2. Структура поверхности титанового сплава ВТ6, формирующаяся в результате облучения интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» образцов, приготовленных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания порошка (а) и методами традиционной металлургии (б). Вставка на (а) демонстрирует структуру поверхности образца, сформированного методом АМ-технологии, перед облучением электронным пучком на установке «СОЛО»

Структура поверхности разрушения образца, полученного методами АМ-технологии и не облученного дополнительно интенсивным электронным пучком, имеет существенные отличия. В центральной зоне разрушенного образца выявляется протяженная область, характеризующаяся низким уровнем проплавления частиц порошкового материала. В образце, полученном методами АМ-технологии и дополнительно облученном электронным пучком на установке «СОЛО», подобных дефектов нет. Можно предположить, что облучение интенсивным электронным пучком поверхности образцов, полученных методами АМ-технологии, приводит не только к выглаживанию поверхности материала, но и модифицированию его объема.

## Заключение

Показано, что воздействие импульсного электронного пучка на поверхность образцов, сформированных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания, приводит к значительному уменьшению шероховатости и пористости поверхностного слоя материала, формированию в поверхностном слое поликристаллической структуры (размер зерен 15-60 мкм) с субструктурой в виде ячеек кристаллизации (размер

ячеек 0.5-1.2 мкм). Электронно-пучковая обработка литых образцов при указанных параметрах пучка электронов приводит к формированию в поверхностном слое поликристаллической структуры (размер зерен 50-800 мкм) с пластинчатой внутризеренной субструктурой. Механические испытания, выполненные путем растяжения плоских образцов, показали, что наиболее высоким сочетанием прочности и пластичности обладают образцы, полученные методом послойного селективного электронно-пучкового спекания с последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком. Основной причиной низкого уровня механических свойств образцов титанового сплава VT6, сформированных методами АМ-технологии, является высокий уровень пористости материала.

### Список литературы

1. Evans B. Practical 3D printers: The science and art of 3D printing. New York: Apress, 2012. 306 p.
2. Campanelli S.L. et. al. // Polytechnic of Bari, Department of Management and Mechanical Engineering, Viale Japigia, 182 Italy [Электронный ресурс], Режим доступа: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/12285.pdf>.
3. Louvis E. et. al. // Journal of Materials Processing Technology. 2011. V. 211. № 2. P. 275-284.
4. Yasa E. et. al. // Rapid Prototyping Journal. 2011. V. 17. № 5. P. 312-327.
5. Yasa E., Kruth J. // Catholic University of Leuven, Dept. of Mech. Eng, Heverlee, Belgium. Advances in Production Engineering & Management. 2011. V. 6. № 4. P. 259-270, ISSN 1854-6250 Scientific paper [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/332611/2/APEM6-4\\_259-270.pdf](https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/332611/2/APEM6-4_259-270.pdf)
6. Смирнов В.В., Шайхутдинова Е.Ф. // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2013. № 2-2. С. 90-94.
7. Баева Л.С., Маринин А.А. // Вестник МГТУ. 2014. Т. 17. № 1. С. 7-12.
8. Additive Manufacturing. 2016. Режим доступа: <http://www.arcam.com/technology/additive-manufacturing> (дата обращения 31.05.2016).
9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Известия ВУЗов. Физика. 2008. № 5. С. 60-70.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF VT6 ALLOY OBTAINED BY TRADITIONAL METHODS AND FORMED BY LAYER-BY-LAYER SELECTIVE ELECTRON-BEAM SINTERING POWDER

Elizaveta Petrikova<sup>1)</sup>, Anton Teresov<sup>2)</sup>, Yurii Ivanov<sup>3)</sup>  
*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
 2/3 Akademicheskyy ave., 634055 Tomsk, Russia,  
<sup>1)</sup>elizmarkova@yahoo.com, <sup>2)</sup>tad514@yandex.ru, <sup>3)</sup>yufi55@mail.ru*

Work is directed to identification and the analysis of regularities of formation of structure and properties of alloy samples based on titanium VT6, obtained by traditional metallurgy methods and formed by layer-by-layer selective electron-beam sintering in vacuum of titanium powder grade VT6 with a particle size of 40-100 μm. Additional modification of the samples was carried out by irradiating the surface with an intense pulsed electron beam. It is shown that the impact of a pulsed electron beam on the surface of the samples formed by layer-by-layer selective electron-beam sintering leads to a significant decrease in the roughness and porosity of the material surface layer, the formation of a polycrystalline structure (grain size 15-60 μm) in the surface layer with a substructure in the form of the crystallization cells (the size of the cells 0.5-1.2 μm). Mechanical tests realized by stretching flat samples showed that the highest combination of strength and plasticity have samples obtained by layer-by-layer selective electron-beam sintering followed by irradiation with an intensive pulsed electron beam.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА Si-SiO<sub>2</sub> С ПОМОЩЬЮ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.А. Пилипенко, В.А. Солодуха, В.А. Горушко, В.А. Филипеня  
 ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
 ул. Казинца И.П. 121А, 220108 Минск, Беларусь, office@bms.by

Показано, что проведение быстрой термической обработки исходных кремниевых пластин и пленок двуокиси кремния, выращенных на их поверхности, позволяет стабилизировать зарядовые свойства границы раздела такой системы из-за уменьшения толщины нарушенного слоя в исходных кремниевых пластинах и совершенствования структуры выращенных пленок.

### Введение

Межфазная граница раздела полупроводник-диэлектрик является составной частью большинства современных полупроводниковых приборов, от которой зависит их надежность работы и устойчивость характеристик по отношению к различного рода внешним воздействиям. Именно переходной слой подзатворного диэлектрика определяет такие его характеристики, как энер-

гия образования поверхностных состояний, плотность и положение кулоновских центров относительно границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>, параметры микрорельефа поверхности кремния, стойкость к воздействию горячих носителей.

Для стабилизации зарядовых свойств подзатворного окисла и его границы раздела применяются различные технологические приемы. Наибольшее распространение для нейтрализа-

ции заряда поверхностных состояний получили низкотемпературные отжиги при 350-550°C в среде водорода, отжиг в инертной атмосфере, который позволяет уменьшить величину фиксированного заряда. Значительное снижение величины фиксированного заряда на границе раздела кремний – термическая двуокись кремния и плотности быстрых поверхностных состояний достигается также путем лазерной обработки поверхности кремния перед окислением импульсами наносекундной длительности.

### Основная часть

Исследования проводились на пластинах КЭФ-4.5 и КДБ-12 ориентации (100) диаметром 100 мм, на которые путем пирогенного окисления наносился подзатворный диэлектрик толщиной 42.5 нм. Часть исходных кремниевых пластин перед окислением проходила быструю термообработку. После термического окисления все пластины подвергались быстрой термической обработке, которая проводилась в естественных атмосферных условиях некогерентным излучением в течение 7 с, обеспечивая нагрев до температуры 1100°C.

Анализ вольт-фарадных характеристик данных структур показал (таблица 1, 2), что проведение быстрой термообработки приводит к уменьшению от 20 до 60 раз напряжения плоских зон для кремния КЭФ-4.5 и в 1.5 раза для кремния КДБ-12. При этом плотность заряда на границе раздела кремний-двуокись кремния уменьшается для кремния КЭФ-4.5 от 2.6 до 3.7 раза и для кремния КДБ-12 от 3.2 до 4.3 раза.

На рисунке 1 приведены вольт-фарадные характеристики МОП-структур на кремнии р-типа с предварительной быстрой термообработкой и без нее, а на рисунке 2 те же характеристики для кремния n-типа.

Поведение характеристик свидетельствуют о том, что проведение такой обработки после окисления вызывает существенное их изменение. На поверхности окисленной пластины практически отсутствует инверсионный слой для кремния р-типа проводимости и наблюдается снижение величины положительного заряда на границе раздела за счет его отжига. Данный результат гово-

Таблица 1. Параметры границы раздела кремний-двуокись кремния после быстрой термообработки, выращенной на кремнии КЭФ-4.5 с его предварительной быстрой термообработкой и без нее

Параметры двуокиси кремния		Без обработки	С обработкой
Толщина пленки, нм	исходная	48.05	48.13
	после обработки	45.74	45.92
Напряжение плоских зон, В	исходная	-0.331	-0.324
	после обработки	0.005	-0.017
Плотность заряда, см <sup>-2</sup>	исходная	5.26 10 <sup>10</sup>	3.41 10 <sup>10</sup>
	после обработки	1.43 10 <sup>10</sup>	1.33 10 <sup>10</sup>

Таблица 2. Параметры границы раздела кремний-двуокись кремния после быстрой термообработки, выращенной на кремнии КДБ-12 с его предварительной быстрой термообработкой и без нее

Параметры двуокиси кремния		Без обработки	С обработкой
Толщина пленки, нм	исходная	48.42	48.48
	после обработки	45.88	45.55
Напряжение плоских зон, В	исходная	-1.837	-1.773
	после обработки	-1.254	-1.187
Плотность заряда, см <sup>-2</sup>	исходная	3.80 10 <sup>11</sup>	3.52 10 <sup>11</sup>
	после обработки	1.16 10 <sup>11</sup>	8.16 10 <sup>11</sup>

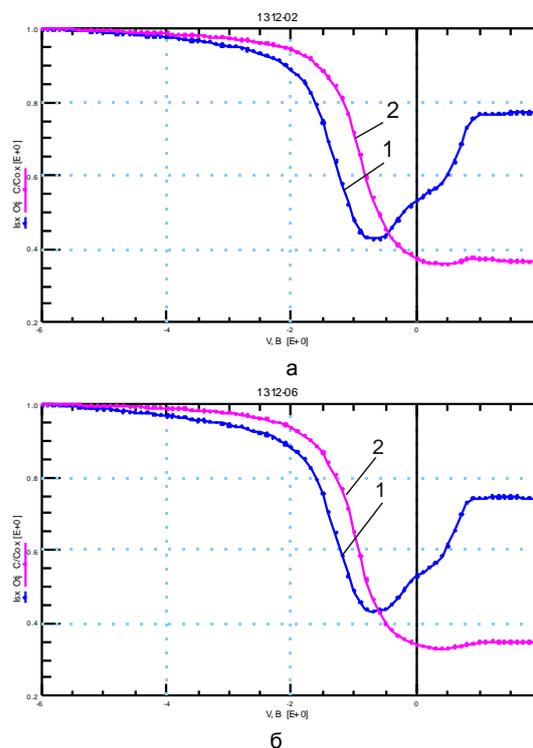


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики МОП-структуры, полученной пирогенным окислением кремния КДБ-12 до (1) и после (2) быстрой термообработки: а - с предварительной быстрой термообработкой перед окислением; б – без термообработки

рит о значительном улучшении состояния границы раздела системы кремний-двуокись кремния, полученной его пирогенным окислением после быстрой термообработки. Тем не менее, в окисле остается остаточный фиксированный заряд небольшой величины. При этом на пластинах, прошедших предварительную быструю термообработку перед окислением, заряд на границе раздела в 1.5 раза меньше, чем без нее. Это указывает на то, что зарядовые свойства границы раздела диэлектрик-полупроводник на пластинах, не проходивших предварительную быструю термообработку перед окислением, определяются как нарушенной микроструктурой верхнего слоя двуокиси кремния, так и несовершенной структурой

ее объема из-за низкой температуры процесса окисления. В ранее проведенных работах было установлено, что при температуре окисления 850°C формируются слои, имеющие напряженные связи Si-O, оборванные связи Si, не заполненные кислородом, уменьшенную силу связей Si-O, измененные углы связей Si-O по сравнению со слоями диэлектрика, полученного путем термического окисления кремния в сухом кислороде при температуре 1000°C и выше [1].

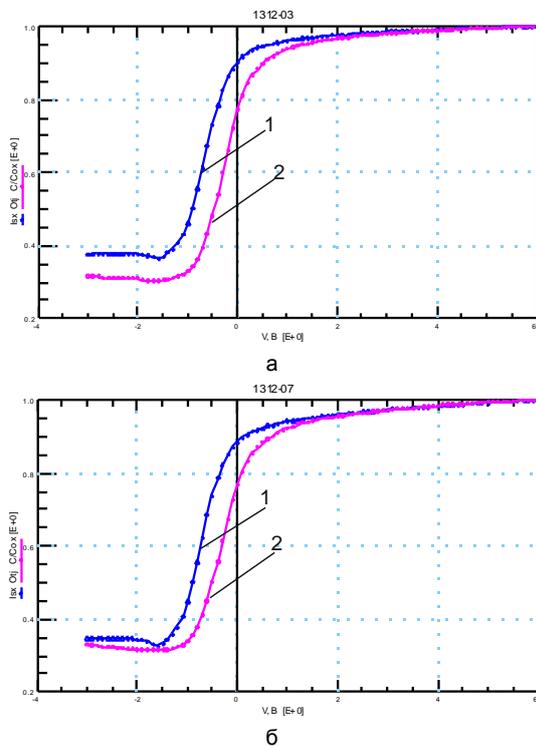


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики МОП-структуры, полученной пирогенным окислением кремния КЭФ-4.5 до (1) и после (2) быстрой термообработки: а - с предварительной быстрой термообработкой перед окислением; б – без термообработки

Следует отметить, что заряд, обусловленный неоднородной структурой нарушенного поверхностного слоя двуокиси кремния, остается практически неизменным после быстрой термообработки. В то время как заряд, обусловленный несовершенством структуры диэлектрической пленки из-за низкой температуры окисления, значительно уменьшается. Подтверждением этого является его поведение на границе раздела в

случае проведения предварительной быстрой термообработки исходных пластин кремния перед окислением, в процессе которой происходит рекристаллизация нарушенного слоя кремния, приводящая к уменьшению величины фиксированного заряда.

На этих же образцах был проведен анализ распределения поверхностного потенциала по площади пластины. Данные исследования показали, что после проведения быстрой термической обработки двуокиси кремния на пластинах как проходивших предварительную термообработку, так и без нее наблюдается равномерное его распределение по ее площади. При этом имеет место значительное снижение поверхностного потенциала на границе раздела кремний-двуокись кремния. Так, на пластинах КЭФ-4.5, не проходивших предварительной обработки после быстрой термообработки двуокиси кремния, поверхностный потенциал уменьшился с -1.21080 до -0.21502 В, а для пластин, прошедших обработку - с -1.13370 до -0.05202 В. В случае пластин КДБ-12 эти величины составили: с -0.7247 до -0.20982 В и с -0.35922 до -0.28418 В соответственно. Учитывая данные результаты, можно утверждать о значительном улучшении свойств границы раздела кремний-двуокись кремния после быстрой термообработки такой системы за счет значительного повышения однородности микроструктуры двуокиси кремния по всей ее толщине.

### Заключение

Проведение быстрой термообработки исходных кремниевых пластин перед окислением приводит к уменьшению в 1.5 раза величины заряда на границе раздела кремний-двуокись кремния по сравнению с пластинами, не проходившими предварительную термообработку перед окислением. Это обусловлено структурным совершенством поверхности кремния перед процессом окисления.

Быстрая термообработка пленок двуокиси кремния, сформированных путем его пирогенного окисления, приводит к уменьшению напряжения плоских зон, величины поверхностного потенциала и заряда на границе раздела кремний - двуокись кремния, что связано с перестройкой микроструктуры диэлектрической пленки в процессе такой обработки.

### Список литературы

1. Зи. С.М. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. Т. 1. 404 с.

## STABILIZATION OF THE Si-SiO<sub>2</sub> INTERFACE PARAMETERS BY MEANS OF RAPID THERMAL TREATMENT

V.A. Pilipenko, V.A. Solodukha, V.A. Gorushko, V.A. Filipenya

JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company, 121A Kazintsya str., 220108 Minsk, Belarus, office@bms.by

It is shown, that performance of the rapid thermal treatment of the initial silicon wafers and films of silicon dioxide, grown on their surface, makes it possible to stabilize the charge properties of the interface of such system owing to reduction of the disrupted layer thickness in the initial silicon wafers and perfecting the structure of the grown films.

## ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ФЛЮЕНСА ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ $^{84}\text{Kr}^{15+}$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Ni-Ti С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

В.П. Полтавцева, А.С. Ларионов, Д.А. Сатпаев

*Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,  
ул. Ибрагимова 1, 050032 Алматы, Казахстан, poltavtseva@inp.kz*

Экспериментально изучены закономерности изменения структуры и свойств сплава Ni-Ti в аустенитном структурно-фазовом состоянии при облучении ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  до различных флюенсов. Установлено, что упрочнение вблизи поверхности в результате облучения до  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup> обусловлено образованием трековой наноструктуры, а разупрочнение при более высоких флюенсах облучения связано с уменьшением содержания основной фазы NiTi со структурой B2. Причиной упрочнения приповерхностного слоя и в запробежной области является образование радиационно-введенных дефектных структур (фаз). Эффект памяти формы проявляется в виде мартенситных гистерезисов с максимальными ( $M_s = 179$  К и  $M_f = 140$  К) параметрами после облучения до  $\Phi t = 1 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>.

### Введение

Одним из перспективных направлений модификации сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы является имплантация тяжелых ионов инертных газов МэВ-энергии, способных создавать наноразмерные структурные дефекты (фазы) на поверхности, в области проективного пробега  $R_p$  и далеко в запробежной области [1-3]. В работах [1, 3-5] показано, что изменение наноструктуры и физико-механических свойств модифицированных слоев зависит от фазового состава сплава Ni-Ti и параметров облучения, таких как  $M$ ,  $Z$ ,  $E$ ,  $J$ ,  $\Phi t$ ,  $T_{\text{обл}}$ . Установлено [4], что при сравнимых параметрах облучения ионами аргона и криптона имеет место упрочнение в области проективного пробега  $R_p$  и в запробежной области сплавов Ni-Ti с различным фазовым составом. Тогда как поверхность модифицированных сплавов Ni-Ti вследствие протекания процессов распыления, ионной полировки, фазовых превращений, трансформации наноструктуры и повышенной температуры облучения разупрочняется, за исключением сплава Ni-Ti в аустенитном структурно-фазовом состоянии [1, 4]. При этом модифицированные сплавы Ni-Ti проявляют способность к проявлению эффекта памяти формы в виде мартенситных гистерезисов с повышенными температурными параметрами [3].

Целью настоящего исследования является изучение особенностей влияния флюенса облучения ионами криптона с энергией 147 МэВ на наноструктуру, фазовый состав и упрочнение модифицированных сплавов Ni-Ti с эффектом памяти формы в аустенитном структурно-фазовом состоянии.

### Материал и методы исследования

Исследовали однофазный сплав Ni-Ti со структурой B2 (аустенит), полученный в результате отжига в вакуумной ( $\sim 10^{-4}$  Па) печи в течение 1 ч при  $230 \pm 3^\circ\text{C}$  двухфазного сплава Ni-Ti со структурой B2 и B19 (мартенсит). Образцы двухфазного сплава Ni-Ti перед отжигом готовили по стандартной технологии [1]. Облучение ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 147 МэВ (1.75 МэВ/нуклон) до флюенсов  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $1 \cdot 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> осуществляли на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 Евразийского университета (Астана, Казахстан).

Температура образца в процессе облучения ниже  $100^\circ\text{C}$ . Площадь радиационной обработки  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Проективный пробег ионов криптона  $R_p = 10.1$  мкм.

Степень упрочнения образцов однофазного сплава Ni-Ti оценивали на основе измерений нано- и микротвердости методом склерометрии и по Виккерсу в зависимости от приложенной нагрузки в диапазоне 1 - 200 мН и 0.098 - 4.9 Н с использованием нанотвердомера «НаноСкан-Компакт» и микротвердомера «ПМТ-3М» (Россия) соответственно [4]. Исследования структуры проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием микроскопа JSM-7500F (JEOL) и дифрактометра D8 ADVANCE. Эффект памяти формы определяли на основе измерений мартенситных гистерезисов электросопротивления [3].

### Результаты исследования

На основе анализа приведенных на рис. 1 данных измерений нано- и микротвердости показано, что в результате облучения ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 147 МэВ однофазного сплава Ni-Ti образуется трехслойная модифицированная структура с различной степенью упрочнения – поверхностный слой, приповерхностный слой и запробежная ( $R_p > 10.1$  мкм) область.

Для поверхностного слоя однофазного сплава Ni-Ti характерно упрочнение с максимумом вблизи поверхности, степень которого изменяется не пропорционально с увеличением флюенса облучения (рис. 1а). При этом толщина упрочненного слоя уменьшается с ростом флюенса облучения, а на глубинах  $\geq 200$  нм наблюдается разупрочнение с одинаковой степенью для всех облученных сплавов.

По данным РЭМ - исследований качество поверхности однофазного сплава Ni-Ti ухудшается вследствие протекания процессов ионной полировки (рис. 2а) или ионного травления (рис. 2б, в). На поверхности под воздействием ионов  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  образуются наноструктурные дефекты в виде объединений треков и пузырьков (рис. 3а, б) или глобул (рис. 3в).

При этом шероховатость поверхности по сравнению с необлученным структурно-фазовым состоянием увеличивается в 1.9 и 1.7 раз после

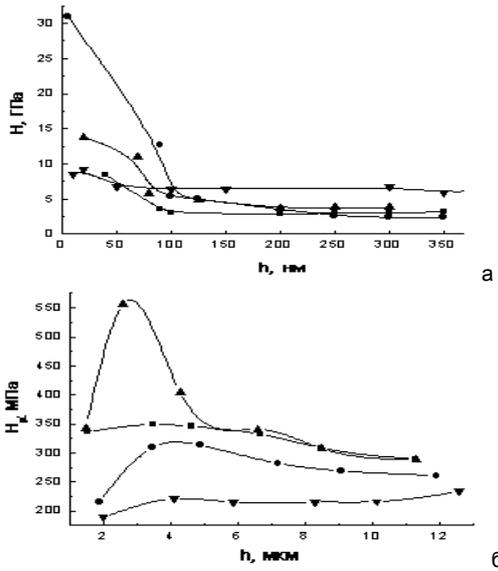


Рис. 1. Изменение нано- (а) и микротвердости (б) сплава Ni-Ti от толщины слоя до (▼) и после облучения до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  (●),  $1 \cdot 10^{19}$  (■) и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> (▲)

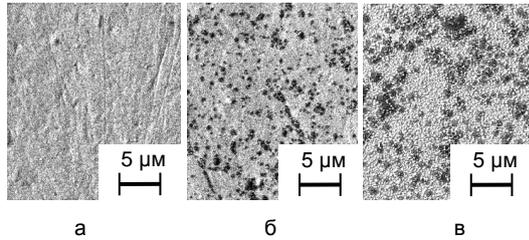


Рис. 2. Микроструктура поверхности сплава Ni-Ti после облучения до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  (а),  $1 \cdot 10^{19}$  (б) и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> (в)

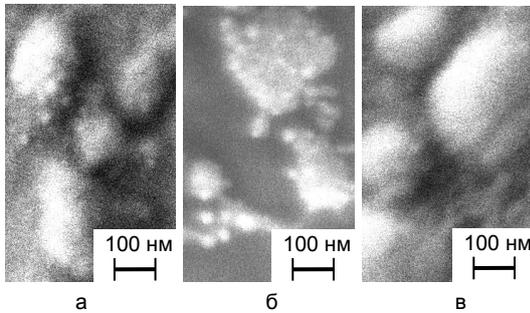


Рис. 3. Эволюция поверхностной наноструктуры сплава Ni-Ti в результате облучения до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  (а),  $1 \cdot 10^{19}$  (б) и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> (в)

облучения до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> соответственно и уменьшается почти в 2 раза в случае  $Ft = 1 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>. Проведенный анализ полученных данных не выявил прямой связи между величиной нано-твердости вблизи поверхности, близких по размеру и количеству наноструктурных дефектов и вкладом шероховатости.

На основе PCA – исследований в геометрии скользящего пучка под углом  $2^\circ$  (глубина анализа  $\sim 1$  мкм) установлено, что основной фазой поверхностного слоя до и после облучения однофазного сплава Ni-Ti является фаза NiTi со структурой B2. Однако ее содержание, размер нанокристаллитов R, параметр  $a$  и деформация  $\varepsilon$  кри-

сталлической решетки в результате облучения ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  зависят от флюенса облучения.

Так, для облученного до  $Ft = 1 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> сплава Ni-Ti с практически нулевым приростом нано-твердости вблизи поверхности (рис. 1а) и минимальным значением шероховатости содержащее фаза NiTi, параметры  $a$  и  $R$  также минимальны. Тогда как максимальные значения этих параметров и шероховатости характерны для облученного до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup> сплава Ni-Ti с максимальным упрочнением вблизи поверхности (рис. 1а). При этом вклад в нано-твердость сплава Ni-Ti до и после облучения до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup>, обусловленный твердостью соединений  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  и  $\text{NiTi}_2$  технологических слоев, незначителен.

Таким образом, можно сделать вывод, что упрочнение вблизи поверхности в результате облучения поверхности до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup> связано с образованием трековой наноструктуры, а разупрочнение поверхностного слоя при более высоких флюенсах облучения обусловлено в основном уменьшением содержания основной фазы NiTi со структурой B2.

В отличие от поверхностного слоя (рис. 1а) приповерхностный слой однофазного сплава Ni-Ti упрочняется при всех флюенсах облучения ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  (рис. 1б). При этом в слое толщиной до  $\sim 5$  мкм характерно упрочнение с максимумом, степень которого увеличивается в 1,4; 1,6 и 2,5 раза с увеличением флюенса до  $Ft = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $1 \cdot 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> соответственно по сравнению с необлученным сплавом Ni-Ti.

Далее отметим, что на глубинах  $\geq 5.5$  мкм степень упрочнения уменьшается при всех флюенсах облучения, тем не менее, в конце проекционного пробега ионов  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 147 МэВ и в запробужной области сплав Ni-Ti все еще остается упрочненным (рис. 1б). Однако увеличение степени упрочнения в этой области не происходит в случае максимального флюенса.

Согласно данным PCA – исследований в геометрии расходящегося пучка (глубина анализа  $\sim 8$  мкм), помимо фазы NiTi со структурой B2 в результате облучения ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  до  $Ft = 5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> обнаружено формирование наноразмерных частиц R-фазы NiTi [6]. Кроме того, под воздействием ионов  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  значительно уменьшается содержание фазы NiTi со структурой B2 и деформация кристаллической решетки, однако имеет место укрупнение ее кристаллитов, что приводит к расширению кристаллической решетки облученных сплавов Ni-Ti. При этом степень изменений параметров PCA зависит от флюенса облучения.

Таким образом, можно сделать вывод, что упрочнение приповерхностного слоя и в запробужной области однофазного сплава Ni-Ti связано с накоплением радиационно-введенных наноразмерных дефектов (фаз) [2].

Эффект памяти формы облученных однофазных сплавов Ni-Ti проявляется в виде прямых (рис. 1а, в) и обратных (рис. 1б) петель мартенситных гистерезисов, тогда как для необлученного однофазного сплава Ni-Ti обнаружен лишь эффект формоизменения. При этом наблюдается

сдвиг в сторону более высоких температур интервала мартенситного перехода, изменение формы и площади петель, причем степень изменений зависит от флюенса облучения.

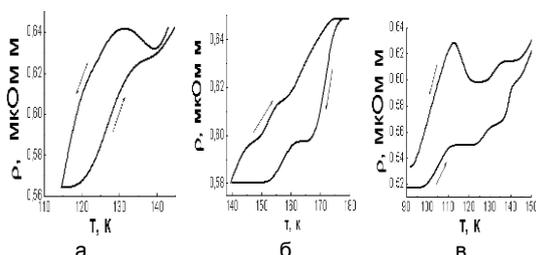


Рис. 4. Эволюция петель мартенситного гистерезиса сплава Ni-Ti в результате облучения до  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$  (а),  $1 \cdot 10^{19}$  (б) и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> (в)

Наличие предмартенситного перехода [7] свидетельствует о протекании фазового превращения в последовательности B2→R→B19' в сплавах Ni-Ti, облученных до  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> (рис. Зав). Для облученного до  $\Phi t = 1 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup> однофазного сплава Ni-Ti (рис. 3б) характерен прямой мартенситный переход B2→B19' с максимальными ( $M_s = 179$  К и  $M_f = 140$  К) параметрами.

Из сравнения данных, полученных методами РСА и электросопротивления, следует, что R-фаза NiTi формируется в незначительном количестве в процессе отжига при 510 К и в большей степени под воздействием облучения до  $\Phi t = 5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>.

### Заключение

На основе сравнительного анализа полученных методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, измерений мартенситных гистерезисов, нано- и микротвердости экспериментальных результатов выявлены

следующие особенности сплава Ni-Ti в аустенитном структурно-фазовом состоянии в зависимости от флюенса облучения ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 147 МэВ:

- ухудшение качества поверхности вследствие протекания процесса ионного травления;
- трансформация трековой наноструктуры в гранулированную наноструктуру при  $\Phi t = 5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>;
- упрочнение вблизи поверхности при  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup>, связанное с накоплением трековой наноструктуры;
- упрочнение приповерхностного слоя и в запробежной области вследствие образования радиационно-введенных дефектных структур (фаз);
- восстановление эффекта памяти формы с максимальными ( $M_s = 179$  К и  $M_f = 140$  К) параметрами при  $\Phi t = 5 \cdot 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>.

### Список литературы

1. Poltavtseva V., Larionov A., Zheltova G. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 168. P. 012032.
2. Полтавцева В.Р., Кислицин С.Б., Гынгазов С.А. // Известия ВУЗов. Физика. 2016. Т. 59. № 2. С. 3-9.
3. Poltavtseva V., Kislitsin S., Satpaev D. et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 81. P. 012034.
4. Poltavtseva V., Larionov A., Satpaev D., Gyngazova M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 110. P. 012011.
5. Полтавцева В.П. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы XI Международной конференции. Мн., 2015. С. 141-143.
6. Лотков А.И., Гришков В.Н., Анохин С.В., Кузнецов А.И. // Известия ВУЗов. Физика. 1982. №10. С. 11-16.
7. Потехаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагуна В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.

## FEATURES OF $^{84}\text{Kr}^{15+}$ IONS IRRADIATION FLUENCE IMPACT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ni-Ti ALLOY WITH THE SHAPE MEMORY EFFECT

V.P. Poltavtseva, A.S. Larionov, D.A. Satpaev  
Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan,  
1 Ibragimov str., 050032 Almaty, Kazakhstan, poltavtseva@inp.kz

The patterns of the Ni-Ti alloy structure and properties change have been studied experimentally in the austenite structural-phase state under irradiation with  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  ions up to the various fluencies. It was established that hardening near-surface as a result of irradiation up to  $\Phi t = 1 \cdot 10^{18}$  ion/m<sup>2</sup> is caused by formation of a track nanostructure, and softening at higher irradiation fluences is associated with a decrease in the content of the main NiTi phase with B2 structure. The cause of hardening of the near-surface layer and in the outrange region is the formation of radiation-introduced defective structures (phases). The shape memory effect is represented in the form of martensitic hysteresis with the maximal ( $M_s = 179$  K and  $M_f = 140$  K) parameters after irradiation to  $\Phi t = 1 \cdot 10^{19}$  ion/m<sup>2</sup>.

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ДОБАВОК НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЦВЕТОКОНТРАСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИЗУАЛИЗАТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И. Попечиц

Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, [parechyts@bsu.by](mailto:parechyts@bsu.by)

Исследовано влияние добавок ортофосфорной кислоты в растворы органических красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики растворов. Показано, что скорость радиационной деструкции красителей в водных растворах под действием рентгеновского излучения возрастает при добавлении в растворы ортофосфорной кислоты в зависимости от химической природы красителя. Следовательно, подбором красителей и добавлением в многокомпонентные растворы ортофосфорной кислоты можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, что важно при применении растворов красителей в качестве визуализаторов ионизирующих излучений.

## Введение

Растворы органических красителей в органических и неорганических растворителях, а также в полимерных матрицах обладают интенсивными полосами поглощения в оптической области спектра, что указывает на возможность их применения в качестве визуализаторов ионизирующих излучений [1-3].

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 (фотодеградация), воздействие рентгеновских и гамма-квантов (радиационная деструкция), наличие в растворах активных примесей (химическая деструкция) и другие факторы [4].

В ряде работ [4-7] было показано, что в многокомпонентных растворах органических красителей под действием ионизирующего излучения происходит изменение цвета раствора, вызванное радиационной деструкцией красителей и зависящее от времени облучения, исходной концентрации раствора, химической природы красителей, физико-химических свойств используемого растворителя, спектрального состава и радиационной дозы ионизирующего излучения, что позволяет визуально определить величину радиационной дозы, используя соответствующую градуировочную цветовую шкалу. Первоначальный цвет многокомпонентного раствора будет определяться концентрацией каждого из входящих в раствор красителей. Наиболее простым многокомпонентным раствором является трехкомпонентный раствор, содержащий два красителя, имеющие длинноволновые полосы поглощения в разных спектральных областях видимого диапазона света, и растворитель. При воздействии рентгеновского и гамма излучения на жидкие и твердые растворы красителей происходит их необратимое обесцвечивание, вызванное изменением состава и структуры молекул красителей в результате взаимодействия последних с кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образу-

ющимися в растворе вследствие радиолиза растворителей [4-8].

## Основная часть

В настоящей работе исследовано влияние добавки в растворы красителей ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) 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: один поглощал свет в длинноволновой области видимого диапазона длин волн, другой – в коротковолновой).

Первоначально была исследована химическая стойкость ряда двухкомпонентных водных растворов органических красителей, перспективных для использования в качестве компонентов визуализаторов ионизирующих излучений. Концентрация растворов красителей составляла  $3.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. К 15 мл водного раствора красителя данной концентрации добавлялось 2 мл ортофосфорной кислоты. Спектры поглощения растворов красителей, содержащие кислотную добавку, записывались через определенные промежутки времени на спектрофотометре PV 1251 "Solar". Точность измерения оптической плотности составляла 3 %.

Для исследования влияния ортофосфорной кислоты на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных рентгеном растворов были приготовлены трехкомпонентные водные растворы красителей, химически стойких к воздействию ортофосфорной кислоты. 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 красителей добавлялись 4 мл воды или 4 мл ортофосфорной кислоты, соответственно. Облучение трехкомпонентных растворов, содержащих и не содержащих кислотную добавку, проводилось в пластиковых кюветах на рентгеновской установке «Дрон 2М» при мощности тока, проходящего через рент-

геновскую трубку, 200 Вт (напряжение – 20 кВ, ток – 10 мА), при этом соблюдался одинаковый способ установки кювет для того, чтобы обеспечивать одинаковые условия облучения каждого раствора. Облучение производилось в течение 15 мин. Затем на спектрофотометре PV 1251 "Solar" записывались спектры поглощения облученных растворов.

В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения облученного трехкомпонентного водного раствора красителей кислотный алый + метиленовый голубой, содержащего и не содержащего кислотную добавку.

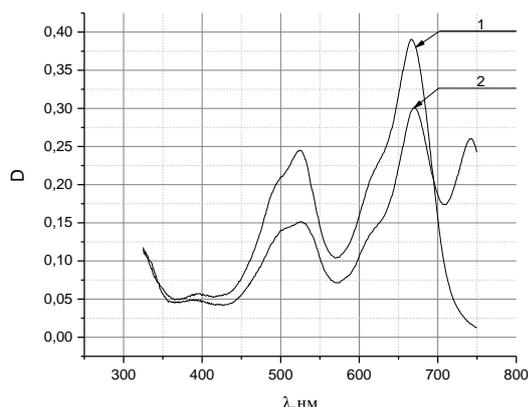


Рис. 1. Спектры поглощения трехкомпонентного водного раствора кислотного алого ( $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм) и метиленового голубого ( $\lambda_{\text{max}} = 670$  нм) не содержащего (1) и содержащего (2) ортофосфорную кислоту после облучения рентгеном

Из рис. 1 видно, что скорость радиационной деструкции красителей в растворе, содержащем добавку ортофосфорной кислоты возрастает. Это можно объяснить присутствием в растворе анионов, которые при радиолитическом распада образуют кислородсодержащие радикалы и ион-радикалы, обладающие высокой химической активностью. Взаимодействие последних с молекулами красителей приводит к нарушению π-электронной цепи сопряжения молекул красителей и смещению полос поглощения этих продуктов реакции в УФ-область спектра, что способствует уменьшению интенсивности длинноволновой полосы поглощения раствора в видимой области спектра.

## INFLUENCE OF ACID ADDITIVES ON SPECTRAL AND COLORCONTRAST CHARACTERISTICS VISUALIZERS OF IONIZING RADIATION ON THE BASIS SOLUTIONS OF DYES

V.I. Popechits

Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,  
7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus, papechits@bsu.by

The effect of additives of orthophosphoric acid in solutions of organic dyes on spectral and colorcontrast characteristics solutions are investigated. It is shown that the rate of dyes radiation degradation in aqueous solutions under the influence of X-ray radiation increases with addition of orthophosphoric acid in solutions, depending on the chemical nature of the dye. Therefore, the selection of dyes and the addition of orthophosphoric acid in multicomponent solutions can be improved colorcontrast characteristics of irradiated solutions, which is important when applying dye solutions as visualizers ionizing radiations.

## Заклучение

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что скорость необратимой радиационной деструкции красителей в водных растворах возрастает при добавлении в растворы кислоты. Причем это возрастание скорости радиационной деструкции зависит от химической природы красителя, т.е. разное для каждого красителя. Следовательно, подбором красителей и добавлением в растворы кислоты 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. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л., 1987.
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. Минск: БГУ, 2002. С. 275-286.
5. Попечиц В.И. Спектрально - люминесцентные характеристики гамма-облученных растворов трикарбо-цианиновых 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. Визуализаторы ионизирующего излучения на основе многокомпонентных растворов красителей // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: Материалы VI Междунар. научно-практ. конф. в 2 ч. Минск, 2012. Ч. 2. С. 128-133.
8. Попечиц В.И. Влияние щелочных добавок на цветоконтрастные характеристики визуализаторов ионизирующих излучений на основе многокомпонентных растворов красителей // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 11-й Междунар. конф. Минск, 2015. С. 270-271.

# ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс  
*Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, vasily.poplav@tut.by*

Представлены результаты исследований морфологии, состава и свойств слоев, формируемых на специальных углеродных подложках Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с применением ионно-ассистируемого осаждения (IBAD) платины и редкоземельных металлов. Формирование слоев проведено в режиме IBAD, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ( $U = 5$  кВ) ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Исследование слоев проведено методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния. В состав слоев входят атомы осаждаемых металлов, материала подложек, а также примеси кислорода. Свойства электрокатализаторов с сформированными поверхностными слоями исследованы с применением циклической вольтамперометрии. Установлено, что получаемые электрокатализаторы проявляют активность в реакциях окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов DMFC и DEFC – перспективных химических источников тока.

## Введение

Легирование поверхности ускоренными ионами металлов позволяет вводить в тонкий приповерхностный слой подложки микроколичества примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. Наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности, в частности электрокатализаторов – электродов, применяемых в электролизерах получения водорода и топливных элементов. В топливном элементе энергия, выделяемая при электрохимическом окислении топлива, преобразуется непосредственно в электрическую энергию. Наиболее разработаны топливные элементы, в качестве топлива которых используется водород. В последнее время интенсивно ведутся исследования по разработке топливных элементов прямого окисления органических спиртов – метанола и этанола (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells и DEFC – Direct Ethanol Fuel Cells). При этом снимаются проблемы получения, очистки, хранения и распределения водорода. Эффективная работа топливных элементов возможна только при наличии катализатора. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов используется платина. Для достижения высокой активности и стабильности свойств электрокатализаторов в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки, в т. ч. редкоземельные металлы. Причем стоимость катализаторов составляет ~57% от стоимости топливного элемента. Одной из основных задач является разработка эффективных катализаторов окисления топлива с минимальным по возможности содержанием платины, и методов их формирования.

Цель настоящей работы: исследование морфологии и состава каталитических слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельных металлов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда на углеродные носители, а также активности получаемых электрокатализаторов в процессах окисле-

ния метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов.

## Методика исследований

В качестве материала подложек при формировании слоев взяты специальные углеродные носители катализаторов Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (TorayCFP) и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (AVCarbCFP), предназначенные для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом, в частности топливных элементов прямого окисления метанола и этанола. Основой носителей являются нити полиакрилонитрила, который при изготовлении материала подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. Носитель TorayCFP гидрофобизирован политетрафторэтиленом, носитель AVCarbCFP – негидрофобизирован.

Формирование каталитических слоев осуществлено путем ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины, а также поочередно церия и платины, иттербия и платины. Отличительной особенностью разработанного режима IBAD является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 5 кВ при плотности ионного тока ~10 мкА/см<sup>2</sup>. В рабочей камере поддерживался вакуум ~10<sup>-2</sup> Па.

Введение в состав формируемых каталитических слоев наряду с платиной одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки обусловлено особенностями многостадийного процесса электрохимического окисления молекул спирта. Предполагается, что редкоземельные металлы, а

также их оксиды в составе катализатора выступают в роли промоторов активации адсорбированных молекул воды в стадии образования ионов водорода, электронов и  $\text{CO}_2$

Элементный состав и морфология получаемых слоев исследованы с применением рентгеновского электронно-зондового микроанализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (микроскоп JSM-5610LV и спектрометр EDX JED-2201 (JEOL)), рентгеновского флуоресцентного анализа (спектрометр PANalytical Axios) и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (RBS) (ускорительный комплекс AN-2500 (High Voltage Engineering Europe)).

Активность электрокатализаторов с полученными каталитическими слоями исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола. Измерения проведены методом циклической вольтамперометрии с применением потенциостата IPC-Pro M и стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки при  $20^\circ\text{C}$  в растворах метанола и этанола в серной кислоте ( $1\text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).

### Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования (рис. 1) показывают, что морфология поверхности углеродного носителя при формировании каталитических слоев не изменяется. Исследование слоев методом электронно-зондового микроанализа показывает, что в состав слоев входят атомы осажденных металлов (Pt, Ce, Yb, Gd) и компонентов материала подложки (C, F), а также примеси кислорода. В силу неоднородности структуры самой подложки распределение атомов элементов по поверхности также неоднородно. На исследуемой поверхности имеются включения осаждаемых металлов с размерами порядка нескольких микрометров (рис. 1), что обусловлено осаждением капель металлов из дугового разряда ионного источника. Концентрация атомов металлов на основной части поверхности подложки составляет по данным исследований в среднем несколько процентов.

Данные рентгеновской флуоресценции подтверждают элементный состав исследуемых образцов. В полученных спектрах регистрируются спектральные линии L- и M-серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины, L-серии излучения атомов церия и M-серии излучения атомов иттербия и гадолиния. Имеются также линии  $K_\alpha$ -излучения атомов фтора и кислорода.

На рис. 2 приведены в качестве примера спектры резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}$  от поверхности образцов электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистированным осаждением гадолиния и платины на носители TorayCFP и AVCarbCFP.

Результаты оценочных расчетов при обработке спектров RBS показывают, что содержание атомов платины в формируемых слоях составляет примерно  $1,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ; содержание атомов гадолиния –  $0,8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ . Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения вблизи поверхности зависит от слоевого содержания металла и составляет несколько атомных процентов.

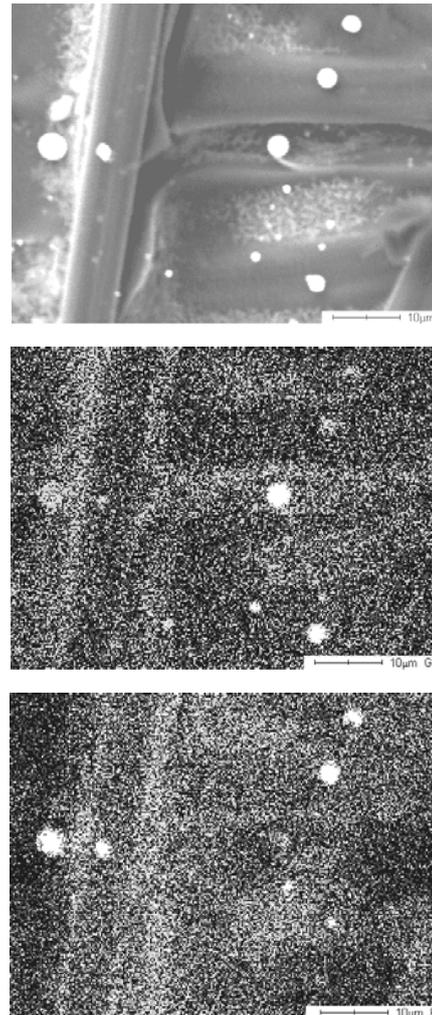


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности электрокатализатора, сформированного на носителе TorayCFP ионно-ассистированным осаждением гадолиния и платины, и карты распределения осажденных металлов по поверхности

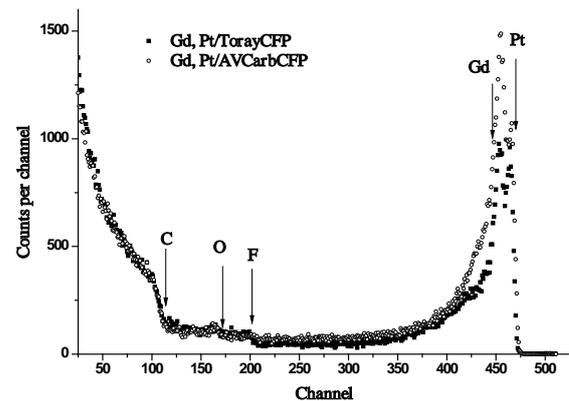


Рис. 2. Спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности электрокатализаторов со слоями, сформированными осаждением гадолиния и платины на углеродные носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50

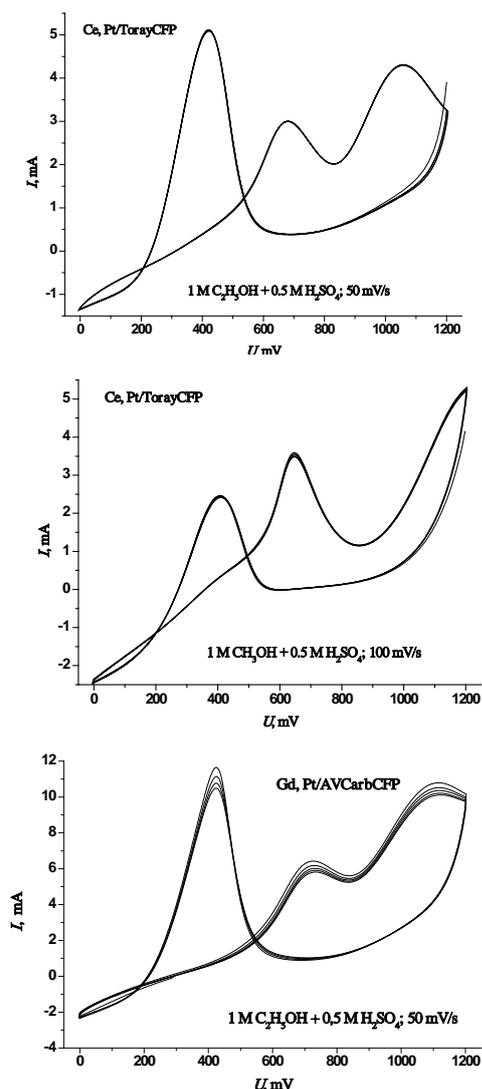


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов со слоями, сформированными осаждением Ce и Pt, Gd и Pt на носители TorayCFP и AVCarbCFP, в растворах, содержащих метанол и этанол ( $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и  $1 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ )

Примеры результатов исследования активности формируемых электрокатализаторов в процессах окисления этанола и метанола представлены на рис. 3 в виде циклических вольтамперограмм. При изменении потенциала исследуемых электрокатализаторов как в анодном, так и в катодном направлениях на вольтамперограммах проявляются интенсивные пики тока, отображающие многостадийный процесс окисления топлива.

По данным циклической вольтамперометрии активность полученных электрокатализаторов в процессе окисления более сложных молекул этанола, где требуется разрыв связи C–C, по сравнению с метанолом оказывается выше. Введение в каталитический слой наряду с платиной одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки способствует существенному увеличению активности.

### Заключение

Электрокатализаторы с поверхностными слоями, сформированными на специальных углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистируемым осаждением металлов в предложенном режиме, проявляют активность в реакции электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов DMFC и DEFC.

Формирование активной поверхности при осаждении двух металлов осуществляется в вакуумных условиях в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

## ION BEAM FORMATION OF ACTIVE SURFACES OF ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT METHANOL AND ETHANOL FUEL CELLS

V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko, V.G. Matys  
Belarusian State Technological University,

Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus, vasily.poplav@tut.by

The work presents result of research of morphology, composition and catalytic activity of layers prepared on carbon catalyst carriers Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb® Carbon Fiber Paper by ion beam assisted deposition (IBAD) of platinum and rare earths metals. Formation of layers in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ( $U = 5 \text{ kV}$ ) ions of the same metal, was carried out. In this process, a neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc were used. The study of morphology and composition of the layers was performed by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, X-ray fluorescence analysis and Rutherford backscattering spectrometry. The composition of the layers includes the atoms of the deposited metals, the substrate material, and also the impurities of oxygen. Properties of the prepared electrocatalysts were investigated by cyclic voltammetry. It was established that the prepared electrocatalysts show activity in the processes of electrochemical oxidation of methanol and ethanol, which underlie the principle of the action of low-temperature fuel cells DMFC and DEFC - promising chemical sources of current.

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-КАТОДОВ

А.И. Потекаев, В.М. Савостиков, А.Н. Табаченко, А.Ю. Шубин  
 Сибирский физико-технический институт имени акад. В.Д. Кузнецова  
 Национального исследовательского Томского государственного университета,  
 пл. Новособорная 1, 634050 Томск, Россия,  
 potekaev@spti.tsu.ru, svm.53@mail.ru, tabachenko@spti.tsu.ru, ayshubin@gmail.com

Отражены функциональные особенности комбинированной установки «Композит-3», содержащей в рабочей камере три типа ионно-плазменных источников: дуомагнетрон с двумя распыляемыми мишенями, два электродуговых испарителя и газовый плазмогенератор с накаливаемым катодом. Технологические возможности установки расширены за счет доукомплектования ее многокомпонентными катодами, изготавливаемыми методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Совокупность указанных аппаратурно-комплектующих элементов позволяет модифицировать свойства поверхностей металлов и сплавов разнообразными методами: ионно-плазменным травлением и очисткой, ионно-плазменным многокомпонентным легированием, азотированием, магнетронным и вакуумно-дуговым нанесением покрытий. При этом возможно осуществлять комбинацию разных методов в едином вакуумно-технологическом цикле, что позволяет формировать градиентно-слоистые структуры поверхностных слоев с заданными функциональными свойствами.

### Введение

Ионно-плазменные технологии в настоящее время получили достаточно широкое применение в промышленности. В частности, на практике используются методы ионно-плазменного азотирования, вакуумно-дугового и магнетронного нанесения покрытий различного функционального назначения. Так называемые «пучковые» методы (например, ионной имплантации) востребованы в меньшей степени. Их применение усложнено узкой направленностью рабочего потока ионизированных частиц, необходимостью сканирования рабочих поверхностей изделий и, следовательно, низкой производительностью. Но и те методы, которые применяются на практике, характеризуются своими особенностями – преимуществами и недостатками. Например, ионно-плазменное азотирование реализуется при относительно высоких температурах – порядка 500 градусов Цельсия и выше. Следовательно, этот способ модификации неприемлем для закаленных сплавов. Метод вакуумно-дугового осаждения покрытий характеризуется высокой производительностью (скоростью осаждения), но имеет такой недостаток как наличие «капельной фазы» в рабочем потоке распыляемого вещества, ухудшающей качество наносимого покрытия. Магнетронное напыление покрытий избавлено от этого недостатка, формируемый рабочий поток осаждаемых частиц состоит практически из отдельных ионизированных атомов. Но этот метод обладает более низкой производительностью, чем вакуумно-дуговое осаждение. С учетом этих обстоятельств, авторы представленного доклада поставили перед собой задачу исследовать возможности разных ионно-плазменных методов для применения на практике, а также перспективность их объединения в едином вакуумно-технологическом цикле с использованием специфических их преимуществ.

### Реализация разных технологических решений на созданном комбинированном оборудовании

Для решения поставленной задачи объединения разных методов в одном вакуумном цикле, на базе системы вакуумной откачки промышленной установки ННВ-6.6-И1, была создана комбинированная установка «Композит-3». Рабочая камера установки содержит два электродуговых испарителя, дуомагнетрон с двумя распыляемыми катодными мишенями и плазменный источник с накаливаемым катодом (ПИНК) [1]. С целью расширения технологических возможностей созданного оборудования также были отработаны способы изготовления многокомпонентных катодов для электродуговых и магнетронных источников плазмы с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. На созданном оборудовании были апробированы различные технологические способы модификации свойств металлов и сплавов с определением потенциальных областей их возможного применения. В частности, были изучены технологические возможности ионно-плазменного азотирования сталей различного состава с применением газового плазмогенератора ПИНК, вакуумно-дугового осаждения и магнетронного напыления износостойких покрытий Ti-Al-Si-N, Ti-B-C, Ti-B-Si-N на режущий инструмент с использованием многокомпонентных СВС-катодов, вакуумно-дугового и магнетронного нанесения антифрикционных покрытий Ti-C-Mo-S на стали и титановые сплавы. В процессе исследований было установлено положительное влияние assistирующей газоразрядной плазмы, формируемой плазмогенератором ПИНК, на структуру и свойства осаждаемых вакуумно-дуговых [3] и магнетронных [4] покрытий. Например, при assistировании газоразрядной плазмой при вакуумно-дуговом осаждении покрытия Ti-Al-Si-N, удалось достичь значения твердости порядка 50 ГПа (так называемой

«сверхтвердости» - superhardcoating) и, одновременно, снизить температуру стальной подложки с 500-550°C до 400°C, обеспечивающей получение качественного покрытия с хорошей адгезией - прочностью сцепления - с основой [3]. Аналогичные результаты получены и при магнетронном нанесении покрытия Ti-B-Si-N, где значение сверхтвердости достигается даже при более низких температурах [4]. Это обстоятельство имеет практическое значение для модифицирования (упрочнения) поверхностей закаленных стальных изделий с целью предупреждения их отпуски. Одновременно было установлено, что за счет одновременной ассистирующей бомбардировки ионами высокоплотной плазмы, генерируемыми автономным источником ПИНК, улучшаются показатели адгезии покрытий с подложкой и изменяется характер их изнашивания.

Известно, что так называемая «несущая способность» покрытия, т.е. его сопротивление деформационному разрушению, зависит как от твердости, так и от толщины. С учетом этого обстоятельства нами были проведены исследования в направлении совмещения одновременного магнетронного и вакуумно-дугового – высокопроизводительного - осаждения покрытий в едином вакуумном цикле. Результаты таких исследований отражены в работах [5, 6]. Установлено, что целесообразным методом подготовки поверхности под нанесение функционального покрытия является магнетронно-плазменное легирование (магнетронное распыление с одновременной бомбардировкой осаждаемого материала покрытия энергетически-ускоренными газообразными ионами) поверхностного слоя подложки теми элементами, которые входят в состав осаждаемого покрытия, а далее – магнетронно-плазменное осаждение связующего подслоя с ускоряющим потенциалом на подложке не более 200 В. После этого проводится наращивание слоя покрытия необходимой толщины.

В последние годы нами проводятся исследования в направлении разработки комбинированных способов формирования и изучения свойств многокомпонентного трибологического покрытия Ti-C-Mo-S, содержащего в своем составе, как износостойкие карбидные компоненты, так и антифрикционные составляющие по типу сульфидов молибдена и титана. Первые положительные результаты по снижению коэффициента трения до значения 0.05-0.07 и повышению износостойкости сплавов ВТ6 и ВТ14 на 2-3 порядка (как с обычной крупнозернистой, так и субмикроструктурной) были получены нами в 2011-2012 гг. На основе этих результатов была подана заявка на изобретение и получен патент РФ [7]. В настоящее время нами проводятся исследования трибологических свойств этого покрытия, наносимого на закаленные стали 40X и 20X13 с целью определения потенциальных областей применения разработанного покрытия и комбинированных способов его нанесения [8]. Триботехнические исследования проводятся по схеме «pin-on-disk» при разных нагрузочно-скоростных режимах трения, т.к. общеизвестно, что при разных нагрузках и разных скоростях трения трибологическое по-

ведение фрикционного сопряжения может быть различным [9]. Рисунок 1 иллюстрирует такое различие в характере изменения коэффициента трения в зависимости от количества оборотов диска-подложки из стали 40X с нанесенным покрытием при разных нагрузках на индентор из закаленной стали ШХ-15 и разных скоростях скольжения.

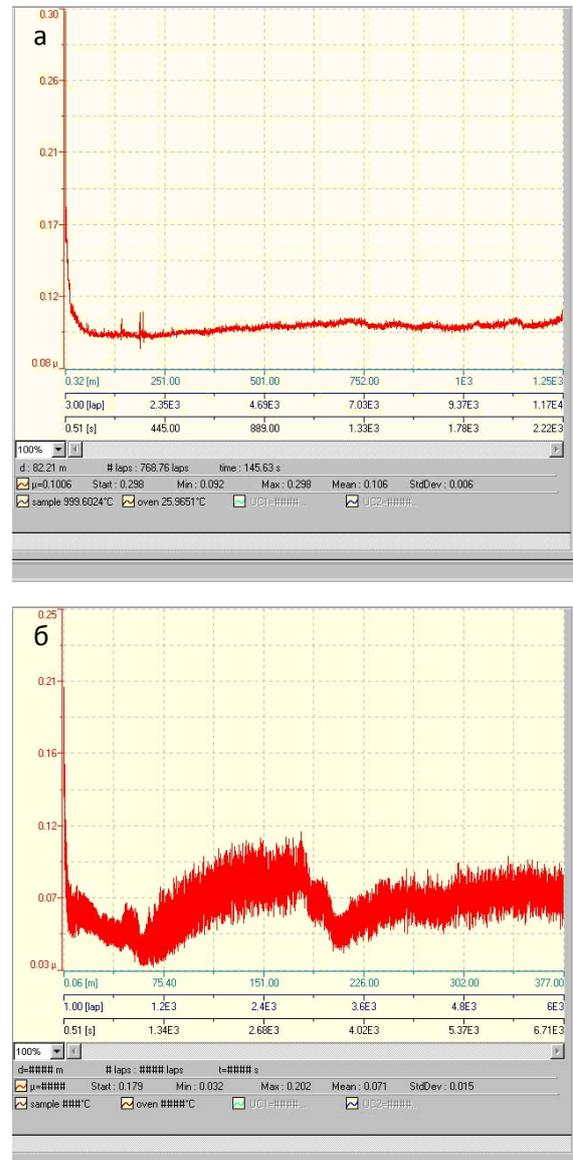


Рис. 1. Изменение значения коэффициента трения  $\mu$  в зависимости от количества оборотов образца-диска с покрытием Ti-C-Mo-S, нанесенного на сталь 40X при  $N=1$  Н,  $V=50$  м/с (а) и  $N=5$  Н,  $V=5$  м/с (б)

Различие во фрикционном поведении при разных нагрузочно-скоростных режимах трения выявлено и для диска-подложки из стали 20X13 с покрытием Ti-C-Mo-S.

### Заключение

На основе проведенных исследований нами подтверждено, что ни один из известных ионно-плазменных методов не обеспечивает всю сово-

купность требуемых функциональных свойств поверхностей металлов и сплавов.

Наиболее перспективным направлением в области модификации свойств поверхностей металлоизделий авторы доклада считают их комбинирование в едином вакуумном цикле, что и было установлено экспериментальными исследованиями.

Полученные результаты исследований подтверждают ранее сформулированный вывод о целесообразности использования разных методов при модификации свойств конкретных металлоизделий и, самое главное, о перспективности применения комбинированных способов.

### Список литературы

1. Борисов Д.П., Коваль Н.Н., Щанин П.М. // Патент РФ на изобретение № 2116707. БИ. № 21. 27.07.1998
2. Tabachenko A.N., Savostikov V.M., Kudryavzev V.A. etc. // «10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows», Tomsk, Russia, 19-24 September, 2010. Proceedings.P. 562–563.
3. Савостиков В.М., Борисов Д.П., Кузьмиченко В.М. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. №9. Приложение. С. 424-427.
4. Савостиков В.М., Борисов Д.П., Сергеев С.М. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. № 9. Приложение. С. 390-393.
5. Савостиков В.М., Потехаев А.И., Табаченко А.Н. // Изв. вузов. Физика. 2011. № 7. С. 26–34.
6. Савостиков В.М., Потехаев А.И., Кузьмиченко В.М. // Патент РФ на изобретение № 2409703, БИ №2, 20.01.2011г.
7. Савостиков В.М., Табаченко А.Н., и др // Патент РФ на изобретение № 2502828. БИ. № 36. 27.12.2013
8. Shubin A.Y., Potekaev A.I., Savostikov V.M. etc. // 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 168 012038 (<http://iopscience.iop.org/1757-899X/168/1/012038>)
9. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. // Основы расчетов на трение и износ. Москва «Машиностроение», 1977. С. 285.

## MODIFICATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS USING COMBINED ION-PLASMA EQUIPMENT AND MULTICOMPONENT SHS-CATHODES

A.I. Potekaev, V.M. Savostikov, A.N. Tabachenko, A.Y. Shubin  
 Siberian Physical-Technical Institute of National Research Tomsk State University,  
 1 Novosobornaya sqr., 634050 Tomsk, Russia,  
 potekaev@spti.tsu.ru, svm.53@mail.ru, tabachenko@spti.tsu.ru ayshubin@gmail.com

The functional features of the hybrid facility KOMPOSIT-3, containing three types of ion-plasma sources in the working chamber (duomagneton with two planar sputter targets, two electric arc evaporators and plasma generator «PINK») are described. The technological capabilities of the facility are expanded by the addition of multicomponent cathodes produced by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The combination of this technological device allows us to modify the properties of the surfaces of metals and alloys by various methods: ion-plasma etching and cleaning, ion-plasma doping, nitriding, magnetron and vacuum arc coating. In this case, it is possible to combine different methods in a single vacuum-technological cycle, which makes it possible to form gradient-layered structures of surface layers with predetermined functional properties.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ЭКРАНЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Т.А. Пулко<sup>1)</sup>, А.М.А. Мохамед<sup>2)</sup>, А.М. Прудник<sup>3)</sup>, Л.М. Лыньков<sup>4)</sup>

<sup>1-4)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

<sup>1)</sup>pulko@bsuir.by, <sup>2)</sup>kafzi@bsuir.by, <sup>3)</sup>aleksander.prudnik@bsuir.by, <sup>4)</sup>leonid@bsuir.by

Предложена методика формирования модулей на базе ячеек с насыпным композитом, позволяющая формировать псевдопирамидальную поверхность, что позволяет увеличить общую эффективность экранирования ЭМИ разработанными модулями с насыпными композитами за счет снижения отражения электромагнитного излучения от поверхности образца и дополнительного рассеяния падающих электромагнитных волн активной поверхностью. Использование в составе насыпного композита вермикулита позволяет снизить общую массу модуля, в частности, при введении раствора. Исследовано влияние составов насыпных композитов на основе углеродосодержащих порошкообразных материалов в составе модулей с псевдопирамидальной поверхностью для экранов электромагнитного излучения на частотные зависимости коэффициентов передачи и отражения в диапазоне частот 0.3-17 ГГц.

### Введение

Резистивные, магнитные и диэлектрические свойства порошкообразных материалов позволяют использовать их при создании экранов электромагнитного излучения (ЭМИ). Известны насыпные конструкции экранов, отличающиеся наличием экранирующих элементов на основе порошкообразных материалов [1-4]. Данный способ формирования элементов экранов позволяет обеспечивать требуемые экранирующие характеристики в заданном диапазоне частот. Кроме того, при этом значительно снижаются экономические издержки.

### Основная часть

Предлагается использовать для формирования экранов ЭМИ насыпные наборные конструкции на основе композиционных порошкообразных материалов. В качестве базы для формирования насыпных композитов использовались технический углерод и активированный уголь. Технический углерод является продуктом пиролиза или термоокислительного разложения углеводородов. Поверхность частиц технического углерода представляет собой неупорядоченный набор кристаллитов из нескольких решеток атомов углерода. Он имеет большую удельную поверхность, вследствие чего обладает высокой адсорбционной способностью. В качестве наполнителей использовался диоксид титана (TiO<sub>2</sub>), характеризующийся диэлектрическими свойствами, а также вермикулит, который является высокопористым материалом чешуйчатой структуры. Были приготовлены замесы в следующих сочетаниях (соотношение – 1:1): технический углерод–TiO<sub>2</sub>, технический углерод–вермикулит, активированный уголь–TiO<sub>2</sub>, активированный уголь–вермикулит.

Композитные наполнители упаковывались в ячейки из полиэтилена 5×5 см, из которых были сформированы псевдопирамидальные неоднородности, герметизированные с помощью лавсанполиэтиленового полотна. Сформированные экранирующие модули пропаивались по перпендикулярным направляющим, образуя ячейки 6×6 см. Полученные модули отличались гибкостью, низкой массой (1.2 кг при площади 1 м<sup>2</sup>), возможностью формирования конструкций необходимой формы и размеров. Для увеличения по-

глощающей способности сформированных конструкций каждая из ячеек сформированной конструкции заполнялась диэлектрическим водным раствором в три этапа: по 1, 2, 3 мл.

Для измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов ЭМИ использовался панорамный измеритель SNA 0.01–18, работающий по принципу раздельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн. Измерения выполнялись в автоматическом режиме. Осуществлялась калибровка, во время проведения которой устанавливался оптимальный уровень мощности для работы детекторов измерителя. Измерения параметров проводились на частотах диапазона 0.7-17 ГГц. ЭМИ данного частотного диапазона сопровождается работой систем мобильной связи, радиолокационных станций, средств вычислительной техники. Измерения параметров на каждой из частот проводились трехкратно.

Результаты измерений разработанных гибких конструкций экранов ЭМИ на основе углеродосодержащих порошкообразных материалов показали, что насыпные композиты в составе модулей с псевдопирамидальной поверхностью в комбинации технический углерод–TiO<sub>2</sub> позволяют получить значение коэффициента передачи в диапазоне частот 0.7-3.0 ГГц порядка (–1.5)–(–4.0) дБ при коэффициенте отражения ЭМИ (–6.0)–(–12.0) дБ. В результате введения водного раствора в объем каждой ячейки наблюдался резонанс характеристики передачи ЭМИ в пределах (–1)–(–5) дБ при коэффициенте отражения ЭМИ (–0.5)–(–5.5) дБ. В диапазоне 2-17 ГГц наблюдалось увеличение коэффициента передачи в пределах (–4)–(–16) дБ с максимальными значениями (–14)–(–16) дБ при введении 3 мл раствора в каждую ячейку модуля.

При использовании насыпного композита в комбинации технический углерод–вермикулит в диапазоне 0.7-2 ГГц значение коэффициента передачи составило (–40.0)–(–44.0) дБ при значениях коэффициента отражения (–2.0)–(–10.0) дБ. В результате трехэтапного введения водного раствора в объем ячеек модуля наблюдался резонанс характеристики коэффициента передачи в пределах (–1)–(–5) дБ при коэффициенте отражения ЭМИ (–2.0)–(–14.0) дБ. В диапазоне 2-17 ГГц

наблюдалось увеличение коэффициента передачи ЭМИ в пределах  $(-2.5) - (-9.0)$  дБ с незначительными колебаниями значений в данном пределе независимо от количества введенного расствора.

### Заключение

Исследовано влияние формы и состава наборных гибких конструкций экранов ЭМИ на основе углеродосодержащих порошкообразных материалов (технического углерода, активированного угля) на характеристики экранирования электромагнитного излучения в диапазоне частот 0.3-17 ГГц. В результате проведенных исследований показана возможность формирования ячеистой конструкции экрана ЭМИ, что приводит к увеличению эффективности экранирования ЭМИ во всем исследуемом диапазоне частот. Повышение общей эффективности экранирования ЭМИ разработанными гибкими конструкциями экранов достигнуто за счет снижения отражения ЭМИ от поверхности образца посредством дополнительного рассеяния падающих электромагнитных волн активной поверхностью образцов. Падая на такую поверхность, ЭМВ многократно отражается и теряет значительно больше энергии, чем при падении на ровную поверхность.

Полученные результаты позволяют рекомендовать сформированные конструкции экранов ЭМИ для электромагнитного экранирования СВЧ-источников и обеспечения экологической защиты обслуживающего персонала, пользователей ПК и медицинских и промышленных установок.

### Список литературы

1. Молодечкин М.О., Богуш В.А. Методика формирования и характеристики композиционного поглотителя электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе диоксида титана // Доклады БГУИР. 2015. № 4 (90). С. 109-115.
2. Кузьменко А.П., Родионов В.В. Природные углеродные микро- и нанообразования как порошковый поглотитель СВЧ-излучения // Будущее науки – 2013: материалы Международной молодежной научной конференции. Курск, 2013. С. 248 – 251.
3. Бойправ О.В., Борботько Т.В., Ганьков Л.Л. Конструкции экранов электромагнитного излучения на основе перлита и титаномагнетита // Сборник материалов конференции, приуроченной к 50-летию МРТИ–БГУИР. Минск, 18–19 марта 2014 г. С. 326-327.
4. Неамах М.Р., Бойправ О.В., Соколов В.Б. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразных отходов очистки ваграночных газов // Докл. БГУИР. 2012. № 1 (63). С. 70-75.

## COMPOSITE CARBON-CONTAINING SHIELDS OF ELECTROMAGNETIC RADIATION

T.A. Pulko<sup>1</sup>), A.M.A. Mohamed<sup>2</sup>), A.M. Prudnik<sup>3</sup>), L.M. Lynkou<sup>4</sup>)

<sup>1-4</sup>) *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brouki Str., 220013 Minsk, Belarus,*

<sup>1</sup>)*pulko@bsuir.by,* <sup>2</sup>)*kafzi@bsuir.by,* <sup>3</sup>)*aleksander.prudnik@bsuir.by,* <sup>4</sup>)*leonid@bsuir.by*

The technique of forming modules on the basis of cells with a bulk composite is proposed, which makes it possible to form a pseudo-pyramidal surface, which makes it possible to increase the overall shielding efficiency of electromagnetic fields developed by modules with bulk composites by reducing the reflection of electromagnetic radiation from the sample surface and additional scattering of the incident electromagnetic waves by the surface. The use of vermiculite in bulk composition allows to reduce the total weight of the module, in particular, when injecting solutions. The influence of compositions of bulk composites based on carbon-containing powdery materials in modules with a pseudo-pyramidal surface for electromagnetic radiation screens on the frequency dependences of transmission and reflection coefficients in the frequency range 0.3-17 GHz is studied.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ $Zn_xCd_{1-x}S$ /TGA, ЛЕГИРОВАННЫХ $Eu^{3+}$

М.С. Смирнов <sup>1)</sup>, А.И. Звягин <sup>2)</sup>, Т.С. Кондратенко <sup>3)</sup>, А.С. Перепелица <sup>4)</sup>

<sup>1-4)</sup> Воронежский государственный университет,

Университетская площадь 1, 394018 Воронеж, Россия, <sup>1)</sup> smirnov\_m\_s@mail.ru,

<sup>2)</sup> andzv92@yandex.ru, <sup>3)</sup> tamara-shatskikh@rambler.ru, <sup>4)</sup> a-perepelitsa@yandex.ru

В данной работе представлены результаты исследования легированных ионами европия коллоидных квантовых точек системы  $Zn_xCd_{1-x}S$ , пассиватором которых является тиогликолевая кислота. Исследованы абсорбционные и люминесцентные свойства квантовых точек, а также результаты рентгенофазового анализа. Рассмотрены возможности возбуждения ионов европия путем передачи возбуждения от  $\beta$ -дикетона и КТ.

## Введение

В нанокристаллах, легированных редкоземельными ионами, сочетаются уникальные свойства как квантовых точек, прежде всего эффективная перестройка абсорбционных и люминесцентных полос, так и редкоземельных ионов, высокий квантовый выход некоторых переходов. Ключевой вопрос успешного применения рассматриваемых систем заключается в установлении механизмов формирования, переноса и деградации возбуждений на состояниях квантовой точки и внедренного в нее иона европия.

Сказанное выше свидетельствует об актуальности формирования закономерностей процессов переноса и распада электронных возбуждений в квантовых точках ( $CdS$  и  $Zn_xCd_{1-x}S$ , где  $0 \leq x \leq 1$ ), легированных ионами  $Eu^{3+}$ .

## Экспериментальная часть

Целью работы было заложено исследование процессов возбуждения и люминесценции коллоидных легированных ионами  $Eu^{3+}$  КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), пассивированных тиогликолевой кислотой. Комплексный подход к синтезу образцов позволил достигнуть поставленную цель. Для получения органо-металлических комплексов ионов европия с  $\beta$ -дикетоном в раствор нитрата европия добавлялся  $\beta$ -дикетон 1-(2-Теноил)-3,3,3-трифлуорацетон, далее раствор нагревался до  $40^\circ C$ . При помощи  $NaOH$  pH раствора устанавливали равным 6.5. Формировании комплекса европия с  $\beta$ -дикетоном проявлялось возникновением интенсивной красной люминесценции. Для синтеза коллоидных КТ в водный раствор нитрата кадмия (для КТ смешанного состава смесь растворов нитрата кадмия и нитрата цинка) добавляли тиогликолевую кислоту, уровень pH доводили также щелочью, при этом раствор становился прозрачным. Для всех синтезов pH начальный момент был идентичный 6.5. На следующем этапе смешивали растворы комплексов ионов европия с солью кадмия и по капельно вносили сульфид натрия. После окончания синтеза для удаления не связанного с КТ комплекса европия готовые КТ высаживали этанолом, центрифугировали и повторно растворяли в дистиллированной воде. Для определения состава в КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), используя эмпирический закон Вегарда, исследовали рентгеновскую дифракцию, представленную на рис. 1. Установили, что обнаруженные пики рентгеновской дифракции соответствуют кубиче-

ской кристаллической решетке, как для чистых сульфида цинка и кадмия, так и для твердых растворов, причем с увеличением доли ионов кадмия рефлекссы рентгеновской дифракции сдвигаются от рефлекссов, соответствующих индивидуальным  $ZnS$  к рефлекссам  $CdS$ . Все обнаруженные рефлекссы оказались уширенными из-за малых размеров кристаллитов, размеры которых определяли по формуле Шеррера (1) для рефлекса (111):

$$\langle d \rangle = \frac{0.89 \cdot 1.54}{\Delta\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где  $\Delta\beta$  ширина на половине высоты рентгеновского рефлекса,  $\theta$  – угол Брегга. Средние размеры исследованных КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  независимо от состава оказались около 3 нм.

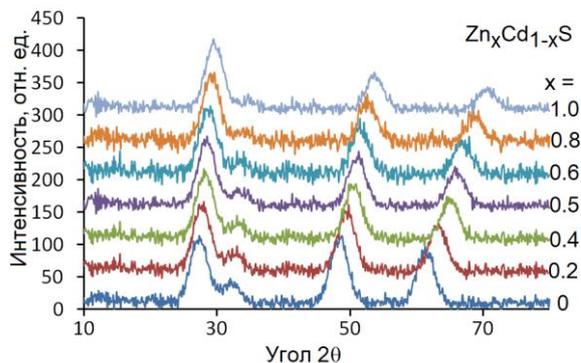


Рис. 1. Рентгеновская дифракция коллоидных КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$

Спектры поглощения чистых КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  представлены на рис. 2. Для всех образцов можно выделить особенность (полосу), обусловленную поглощением в основное состояние экситона. Она расположена в области от 2.9 эВ (КТ  $CdS$ ) до 4.10 эВ (КТ  $ZnS$ ). Энергия экситона для КТ всех составов оказывается сдвинутой на 0.5 эВ относительно энергии оптической ширины запрещенной зоны массивных полупроводников. Спектры поглощения КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ , легированных ионами европия идентичны спектрам поглощения чистых КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ .

Все КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  при облучении УФ излучением с длиной волны 313 нм проявляют люминесценцию (Рис. 3). Полоса люминесценции при увеличении содержания Zn в твердом растворе испытывает коротковолновый сдвиг от 640 нм для

КТ CdS до 460 нм для КТ ZnS, однако этот сдвиг по шкале энергий оказывается меньше, чем сдвиг энергии основного состояния экситона в поглощении. Поскольку стоксов сдвиг для полосы люминесценции относительно энергии поглощения в основное состояние экситона составляет не менее 1 эВ, а ширина полосы на половине высоты ~ 1 эВ, то за свечение отвечают дефекты. При изменении состава от CdS к ZnS, по-видимому, происходит постепенное изменение дефекта, ответственного за люминесценцию.

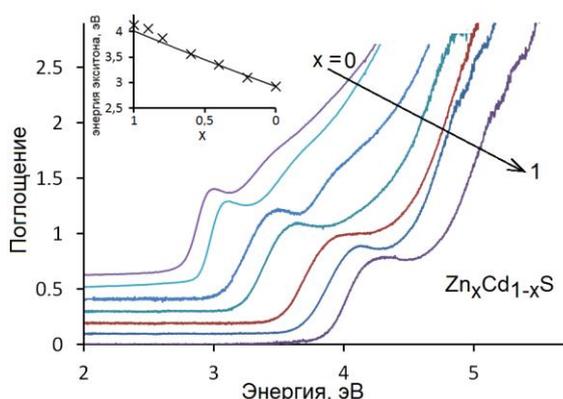


Рис. 2. Спектры поглощения КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  в зависимости от состава,  $\langle d \rangle = 3$  нм. На врезке зависимость энергии экситона от состава ( $x$ )

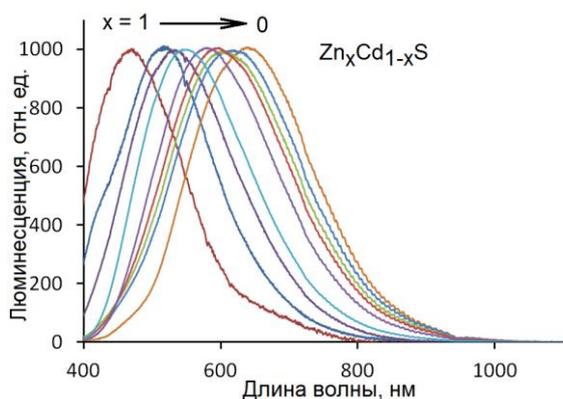


Рис. 3. Спектры люминесценции КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$

При возбуждении люминесценции  $Zn_xCd_{1-x}S$ , легированных ионами европия, в спектрах люминесценции кроме полосы люминесценции, обусловленной дефектами КТ, появляется набор

узких пиков области от 590 нм до 700 нм (рис. 4). При этом в спектре возбуждения металлорганического комплекса с ионами  $Eu^{3+}$  присутствует одна полоса, совпадающая по положению и форме со спектром поглощения  $\beta$ -дикетона, а в спектре возбуждения КТ ZnS, легированных ионами европия, кроме этой полосы, появляется также полоса, обусловленная поглощением КТ ZnS. Для КТ смешанного состава в спектре люминесценции также наблюдаются полосы, обусловленные свечением ионов европия. Однако интенсивность их уменьшается пропорционально концентрации CdS в составе КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Поскольку в спектре возбуждения люминесценции ионов европия присутствуют полосы, обусловленные поглощением как  $\beta$ -дикетона, так и КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ , то возбуждение ионов европия осуществляется двумя путями. Первый – путем передачи возбуждения от молекулы  $\beta$ -дикетона, второй от КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ .

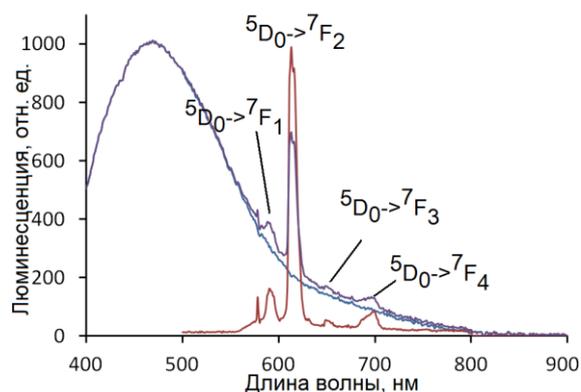


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ ZnS, металлорганического комплекса с ионами  $Eu^{3+}$  и КТ ZnS легированных ионами европия

### Заключение

Таким образом, в работе были синтезированы КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$ , как чистые, так и легированные ионами европия. В спектре люминесценции легированных КТ наблюдаются полосы люминесценции, обусловленные ионами европия.

Работа поддержана грантом РФФИ (№17-02-00748а).

## OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_xCd_{1-x}S/TGA$ NANOCRYSTALS DOPED $Eu^{3+}$

M.S. Smirnov<sup>1)</sup>, A.I. Zvyagin<sup>2)</sup>, T.S. Kondratenko<sup>3)</sup>, A.S. Perepelitsa<sup>4)</sup>

<sup>1-4)</sup> Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia,

<sup>1)</sup>smirnov\_m\_s@mail.ru, <sup>2)</sup>andzv92@yandex.ru, <sup>3)</sup>tamara-shatskikh@rambler.ru, <sup>4)</sup>a-perepelitsa@yandex.ru

In this paper, we present the results of studies of colloidal quantum dots doped with europium ions, which were passivated with thioglycolic acid. The properties of absorption and luminescence of quantum dots, as well as the results of X-ray phase analysis are studied. The possibilities of excitation of europium by transfer of excitation from  $\beta$ -diketone and QD are considered.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ СИСТЕМЫ Mo/Si, ОБЛУЧЕННОЙ ИОНАМИ ФОСФОРА

Ю.П. Снитовский<sup>1)</sup>, Л.П. Ходарина<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>ОАО «Интеграл», ул. Казинца И.П. 121А, 220108 Минск, Беларусь, [yu.snitovsky@tut.by](mailto:yu.snitovsky@tut.by)

<sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, [lud\\_vik@bk.ru](mailto:lud_vik@bk.ru)

Рассмотрены вопросы влияния дозы легирования Si(111) ионами P<sup>+</sup>, влияния постимплантационного отжига легированного Si и отжига системы Mo/Si, а также облучения ионами P<sup>+</sup> сформированных омических контактов системы Mo/Si и низкотемпературной термообработки на структуру и фазовый состав переходного слоя.

### Введение

Ионная имплантация является основным методом создания локальных легированных областей в Si [1, 2]. Внедрение ионов приводит к образованию дефектов.

В [2] рассмотрен пошаговый метод получения ионнолегированных слоев Si. Так, доза  $1.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  ионов P<sup>+</sup> с  $E=1 \text{ МэВ}$  набиралась в 4 шага по  $2.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . При этом дефектность легированных слоев Si снижалась с ростом числа шагов имплантации. В [3], используя протоны, предложен похожий метод. В [4] показано, что наличие естественной пленки SiO<sub>2</sub> оказывает влияние на протекающие на границе раздела Mo/Si процессы фазовых превращений и на воспроизводимость  $r_k$  контактов.

Целью работы является изучение влияния облучения ионами P<sup>+</sup> на структуру переходного слоя контактной системы Mo/Si.

### Методика проведения исследований

Легирование кремниевых эпитаксиальных однослойных структур 7КЭФ1.5/380ЭКЭС0.01 (111) ионами P<sup>+</sup> проводили при  $E_1=40 \text{ кэВ}$ , а системы Mo/Si – при  $E_2=100 \text{ кэВ}$ . Дозу изменяли от  $6 \cdot 10^{13}$  до  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . После легирования образцы подвергали отжигу при 900–1150°C в атмосфере O<sub>2</sub> в течение 600 с. Методы и образцы для исследований структуры ионнолегированных слоев Si, фазового состава переходных слоев приведены в [5].

### Результаты исследований

Структура переходного слоя системы Mo/Si зависит от состояния поверхности Si, используемого для изготовления структур СВЧ-транзисторов перед проведением операций ионного легирования, постимплантационного отжига и нанесением пленки Mo.

Имплантация ионов P<sup>+</sup> при  $D=6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  приводит к аморфизации поверхностного слоя Si (рис. 1). Разупорядоченный слой имеет небольшую толщину и, судя по наличию рефлексов, ниже его лежат слои, сохраняющие совершенную структуру. Влияние дозы легирования Si ионами P<sup>+</sup> и  $T_{\text{отж}}$  на структуру поверхностного слоя Si показано на рис. 2, 3. В процессе отжига, необходимого для перевода P в узлы решетки, часть точечных дефектов перестраивается в крупные структурные образы – так называемые остаточные нарушения. При отжиге вакансии собираются в плоские диски.



Рис. 1. Электронограмма поверхностного слоя Si(111) после имплантации ионов P<sup>+</sup>

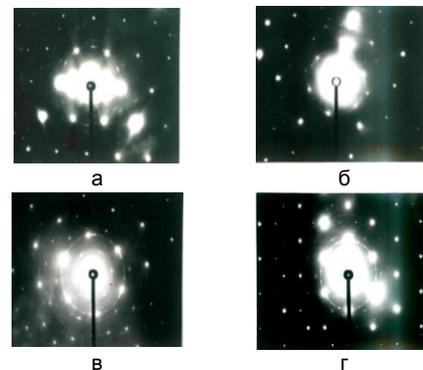


Рис. 2. Электронограммы поверхностного слоя Si(111) после имплантации ионов P<sup>+</sup>. Доза легирования Si ионами P<sup>+</sup>: а, б –  $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; в, г –  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; отжиг: а, в – 940°C; б, г – 1150°C.

Когда их размер достигает критического, происходит схлопывание соседних с вакансионным диском атомных плоскостей с образованием дислокационной петли.

На всех электронограммах наряду с сильными точечными рефлексами от плоскостей ориентации (220), (440) и плоскостей с большими индексами зоны [111] видны рефлексы в виде коротких узких дужек от плоскостей (111) и точечные рефлексы в виде цепочек от плоскостей (220). При малых дозах легирования Si поверхностный слой в случае  $T_{\text{отж}} = 940^\circ\text{C}$  имеет блочную структуру с углами разориентации блоков до  $10^\circ$ . Изменение  $T_{\text{отж}}$  не оказывает заметного влияния на структуру поверхностного слоя Si (рис. 2а, б). Электронограммы свидетельствуют о том, что при  $D=6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  происходит сильное разупорядочение кристаллической решетки Si, которое приводит к образованию блочной структуры. При увеличении  $D \geq 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  наступает аморфизация Si. Рекристаллизация аморфного Si при отжиге приводит к образованию поликристаллической фазы, размер зерна которой зависит от  $T_{\text{отж}}$ . При дозе легирования  $(6.25-9.375) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  ионами P<sup>+</sup> после отжига при 900–940 С поверхностный слой

состоит из поли-Si, включающего кристаллиты произвольной ориентации (рис. 2в), а после отжига при 1150°C в результате рекристаллизации образуется слой поли-Si с большими размерами зерен (рис. 2г).

Установлено, что при ориентации длинной стороны окна шириной  $b$  в SiO<sub>2</sub> по направлению  $\langle 110 \rangle$  образующиеся при отжиге внеконтурные дислокации распространяются за пределы окна только с одной его стороны (рис. 3а), что обусловлено особенностями расположения плоскостей скольжения дислокаций относительно плоскости (111) кристаллической решетки Si [6].

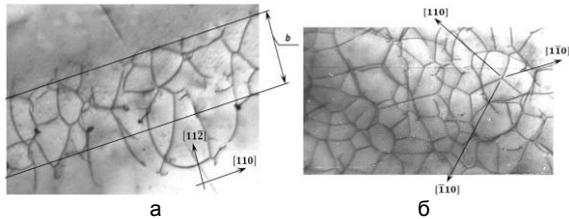


Рис. 3. Дислокационная структура в активной области Si(111): а – доза имплантации  $P^+$   $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{отж}} = 1150^\circ\text{C}$ ; б – доза имплантации  $P^+$   $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , доза легирования  $3.125 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  системы Mo/Si,  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$

Для уменьшения влияния внеконтурных дислокаций на параметры и надежность СВЧ-транзисторов желательно ориентировать более длинную сторону окна по направлению  $\langle 110 \rangle$  [7].

Пленка Mo до отжига имеет мелкодисперсную структуру с размером зерна 0.1-0.2 мкм (рис. 4а). Микроэлектроннограмма свидетельствует, что пленка состоит из множества произвольно ориентированных кристаллитов (рис. 4б).

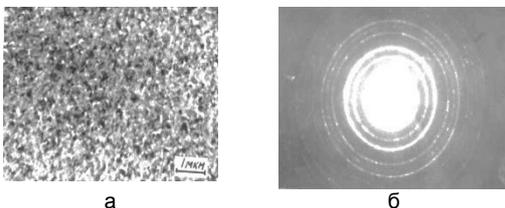


Рис. 4. Структура (а) и микроэлектроннограмма (б) пленки Mo до термообработки

Расшифровка электроннограммы, приведенной на рис. 5а, показала, что переходной слой системы Mo/Si до отжига при легировании Si высокими дозами  $P^+$  ( $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) включает слои поли-Si, Mo и оксида Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, который образуется при напылении пленки Mo.

Помимо крупнокристаллического слоя в поверхностном слое образуется также мелкодисперсный слой Si, о чем свидетельствует наличие кольцевых рефлексов, объединяющих мелкие точечные рефлексы, принадлежащие крупнокристаллическому слою Si. Поверх Si в зависимости от режимов имплантации и отжига примеси формируется слой блочного Si, включающий крупнокристаллический и мелкодисперсный слои Si, на поверхности которых расположены тонкие (~1-4 нм) слои оксидов Si и Mo, контактирующие с пленкой Mo.

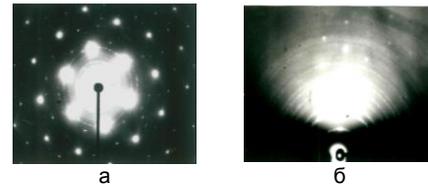


Рис. 5. Электроннограмма переходного слоя системы Mo-Si (доза легирования ионами  $P^+$   $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ): а – до отжига; б – после отжига при 600°C в вакууме

Отжиг при 500°C в вакууме приводит к росту зерна пленки Mo до 0.2 мкм. Происходит перестройка межзеренных границ. На электроннограммах видны сильные кольцевые рефлексы, пересекающие цепочки точечных рефлексов, что указывает на процесс упорядочения структуры пленки Mo по сравнению с исходной пленкой Mo. Кроме того, имеется ряд слабых колец, принадлежащих фазам MoSi<sub>2</sub> с гексагональной кристаллической решеткой и Mo<sub>3</sub>Si.

При низких дозах легирования ( $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) Si на границе раздела идентифицированы оксиды MoO<sub>3</sub> и Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Однако при  $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$  помимо оксидов за счет диффузии атомов Si в пленку Mo формируется тонкий слой фазы Mo<sub>3</sub>Si (рис. 5б). При  $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$  в течение 720 с системы Mo/Si, у которых Si легирован  $P^+$   $D = 4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , наряду с фазами Mo<sub>3</sub>Si и MoSi<sub>2</sub> обнаружено присутствие фазы MoO<sub>2</sub> (рис. 6а).

Легирование Si ионами  $P^+$  с  $D = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  вызывает образование при отжиге в переходном слое контактов крупнозернистого слоя, состоящего из MoSi<sub>2</sub> и Mo<sub>3</sub>Si. Особенностью в этом случае является отсутствие оксидов Mo и образование дисилицида MoSi<sub>2</sub> с тетрагональной кристаллической решеткой (рис. 6б).

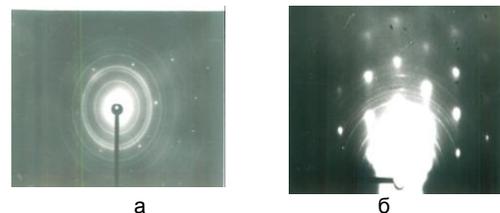


Рис. 6. Электроннограммы переходного слоя системы Mo/Si, легированной ионами  $P^+$  после отжига: а – доза  $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 720 с; б – доза  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 600 с

Облучение системы Mo/Si ионами  $P^+$  приводит к появлению размытых рефлексов от пленки Mo и от поверхностного слоя Si (рис. 7), что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки Mo и поверхностного слоя Si, в результате чего значительно возрастает  $\rho_k$  контактов [8]. Установлено, что на границе раздела Mo/Si образуется переходная область, которая при  $D = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  содержит слой со структурой, близкой к аморфной, а при более высоких дозах – поли-Si. При этом толщина поли-Si может достигать десятков нанометров.



Рис. 7. Электронограмма поверхностного слоя Si после внедрения ионов P<sup>+</sup> через пленку Mo

В процессе последующего отжига происходит упорядочение структуры и формирование в переходном слое системы новых фаз (силицидов и фосфидов молибдена). Так, при облучении системы Mo/Si ионами P<sup>+</sup> с  $D = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и отжиге при 300°C в переходном слое образуется Si<sub>3</sub>Mo<sub>5</sub> с гексагональной кристаллической решеткой, сверхструктура Mo<sub>3</sub>Si [9] и MoP<sub>0.75</sub> (рис. 8а, б).

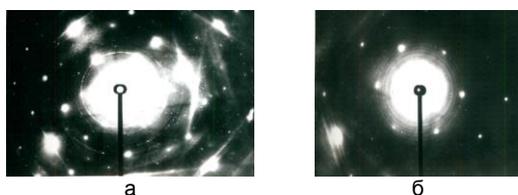


Рис. 8. Электронограммы переходного слоя системы Mo/Si после облучения ионами P<sup>+</sup> и отжига: а – доза  $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$ ; б – доза  $3.125 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$

Увеличение дозы легирования ионами P<sup>+</sup> до  $3.125 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и температуры до 500°C приводит к образованию MoSi<sub>2</sub> с тетрагональной кристаллической решеткой, а также Si<sub>3</sub>Mo<sub>5</sub> и MoP<sub>0.75</sub>. Образование при отжиге Si<sub>3</sub>Mo<sub>5</sub> вызвано тем, что ионы P<sup>+</sup> с  $E_2 = 100 \text{ кэВ}$  вызывают при облучении большое количество атомов отдачи Mo.

К тому же, при  $D_2 = 3.125 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  облучение ионами P<sup>+</sup> приводит к появлению слоя MoSi<sub>2</sub> ещё до отжига системы. А при отжиге происходит увеличение толщины MoSi<sub>2</sub>, о чем свидетельствует увеличение относительной интенсивности рефлексов, принадлежащих этой фазе. Особенно-

стью облученной ионами P<sup>+</sup> системы Mo/Si является отсутствие слоев оксида, которые разрушаются потоками как первичных ионов P<sup>+</sup>, так и атомами отдачи Mo. Дислокационная сетка, формирующаяся в этом случае в активной области структур, имеет в 3 раза меньший размер ячеек, границы которых в большинстве случаев близки к направлениям <110> кристаллической решетки Si (рис. 3б).

### Заключение

Облучение ионами P<sup>+</sup> системы Mo/Si приводит к сложным структурным и фазовым изменениям переходного слоя. При ориентации длинной стороны окна в активной структуре шириной  $b$  в SiO<sub>2</sub> по направлению <110> образующиеся при отжиге внеконтурные дислокации распространяются за пределы окна только с одной его стороны. Дислокационная сетка, формирующаяся при облучении ионами P<sup>+</sup> системы Mo/Si с последующим отжигом в активной области структур, имеет в 3 раза меньший размер ячеек, границы которых в большинстве случаев близки к направлениям <110> кристаллической решетки Si.

### Список литературы

1. Технология ионного легирования. / Пер. с япон.; под ред. П.В. Павлова. М. 1974.
2. Челябинский А.Р., Комаров Ф.Ф. // УФН. 2003. Т. 173. № 8. С. 813-846.
3. Данилов В.Ф., Снитовский Ю.П., Рассадин А.А., Калиновченко В.П. // А. с. 897048 СССР с пр. 09.09.1980.
4. Снитовский Ю.П. // Электрон. промышленность 1992. № 1. С. 59-60.
5. Снитовский Ю.П., Ходарина Л.П. // Докл. БГУИР. 2017. № 1. С. 5-12.
6. Ходарина Л.П., Зеленин В.А., Гурский Л.И. // Докл. БГУИР. 2009. № 3. С. 73-78.
7. Снитовский Ю.П., Портнов Л.Я. // А. с. 683402 СССР с пр. 24.03.1978.
8. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П. // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59. № 1. С. 112-117.
9. Гурский Л.И., Зеленин В.А., Бобченко Ю.Л. // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 72-75.

## PECULIARITIES OF TRANSITIONAL LAYER STRUCTURE OF THE Mo/Si SYSTEM, IRRADIATED BY PHOSPHORUS IONS

Yu. P. Snitovsky, L.P. Khodarina

ОАО «Integral», 121A Kazinca I.P., 220108, Minsk, Belarus, yu.snitovsky@tut.by  
Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus,  
10 Kuprevich str., 220141 Minsk, Belarus, lud\_vik@bk.ru

Questions of the implantation fluency of Si(111) by of phosphorus ions influence, the effect of post-implant annealing of Si implantation and an annealing of Mo-Si system and of irradiation by phosphorus ions of generated ohmic contact of system Mo/Si and an annealing at low temperatures on the structure and phase composition of transitional layer have been considered.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В.М. Станкевич <sup>1)</sup>, Ю.М. Плескачевский <sup>2)</sup>, В.И. Жукалов <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Гомельский филиал Университета гражданской защиты МЧС Беларуси  
пр. Речицкий 35а, 246023 Гомель, Беларусь, stankevich\_v@mail.ru

<sup>2)</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

В работе исследовано влияние радиационно-инициированного окисления в поле ионизирующего излучения на структуру и свойства поверхностных слоев блочного и пленочного полиэтилена высокой плотности. В результате исследования изучены особенности изменения содержания гель-фракции по нормали к поверхности образца. Показано, что радиационное модифицирование полиэтилена высокой плотности в воздушной среде, в отличие от инертной среды либо вакуума, позволяет в 3-3.5 раза снизить коэффициент трения.

### Введение

Исследования авторов [1] показали, что в сравнении с металлами повышенной стойкостью к воздействию коррозионно-активных сред и коррозионно-механическому изнашиванию обладают термопластичные материалы на основе полиолефинов и полиамидов. Однако указанные полимерные материалы обладают низкими механическими свойствами. Решение этой задачи и повышение износостойкости полиолефинов возможно путем их радиационного модифицирования в поле  $\gamma$ -излучения.

### Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) в дисперсном виде и в гранулах. Композиции ПЭВП с графитом марки ГС-1 готовили путем механического смешения исходных дисперсных порошков в лабораторном смесителе роторно-ножевого типа в течение 5 мин при частоте вращения ротора 5000 мин<sup>-1</sup>. Формирование блочных образцов осуществляли методом литья под давлением. Пленочные образцы получали прессованием между обогреваемыми плитами.

Образцы для испытаний подвергали облучению в радиационно-химической установке РХМ-гамма-20 (источник  $\gamma$ -излучения - изотоп  $Co^{60}$ ; мощность дозы 3.4 Гр/ч; интервал поглощенных доз от 0.01 до 10 МГр) в инертной среде (либо в вакууме) и на воздухе. Для подавления вторичных радикальных процессов проводили термообработку образцов в течение 1 ч при температуре, близкой к  $T_{пл}$  ПЭВП.

Исследования гель-фракции  $g$  (золь-фракции  $s$ ) облученного ПЭВП проводили экстракцией навески 25 мг в кипящем ксилоле в течение 24 ч. После экстракции образцы сушили до постоянной массы и остаток навески приравнивали к количеству гель-фракции  $g$ .

При исследовании ПЭВП методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), основанного на введении спиновых зондов (меток) в композиции [2], в качестве зонда применяли нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (ТЕМПО), который вводили при  $T = 333$  К в течение 3 ч. Спектры полимера и композиций на его основе исследовали при комнатной температуре на радиоспектрометре

РЭ-1306 [3]. Обработку спектров производили по стандартным методикам [4].

Оценку влияния наполнителей на свойства композита определяли по величине критической концентрации наполнителя, при достижении которой основная часть полимера переходит в состояние граничного слоя [5]. Это явление хорошо регистрируется по форме спектра ЭПР, когда происходит переход стабильного иминоксильного радикала из области быстрых вращений в медленную [6]. Вращательную подвижность иминоксильного радикала определяли из спектров ЭПР по времени корреляции ( $\tau_c$ , с) [4].

Триботехнические характеристики исследуемых образцов изучали на машине трения СМЦ-2 по схеме контакта «ролик-вкладыш». Ролик наружным диаметром 40 мм и высотой 10 мм был изготовлен из стали 45, а вкладыш, вырезанный из кольца внутренним диаметром 40 мм и высотой 10 мм, – из ПЭВП. Разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_r$  определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 5567. Образцы получали методом литья под давлением в виде двухсторонних лопаток с длиной и шириной рабочей части 10 и 3 мм.

### Основная часть

Воздействие  $\gamma$ -излучения на полиэтилен в кислородсодержащей среде проявляется в образовании полярных групп, содержащих атомы кислорода, и свободных радикалов (алкильных, аллильных и полиенильных) [7]. При воздействии активной среды на полимерные образцы окисление происходит преимущественно в поверхностных слоях [8]. Исследования влияния потока  $\gamma$ -квантов на особенности формирования сшитой структуры граничных слоев блочного ПЭВП в кислородсодержащей среде показали, что количество растворимой фазы (золь-фракции  $s$ ) снижается (рис. 1) с увеличением глубины исследуемого слоя, а затем стабилизируется. Повышение поглощенной дозы облучения на порядок позволяет повысить степень сшивания ПЭВП на глубине 200 – 500 мкм. Сближение кривых 4 и 5 на глубине 200 – 300 мкм при поглощенных дозах 1.97 и 4.02 МГр обусловлено снижением скорости сшивания и стабилизации.

Радиационно-инициируемое окисление пленочных образцов ПЭВП приводит к изменению

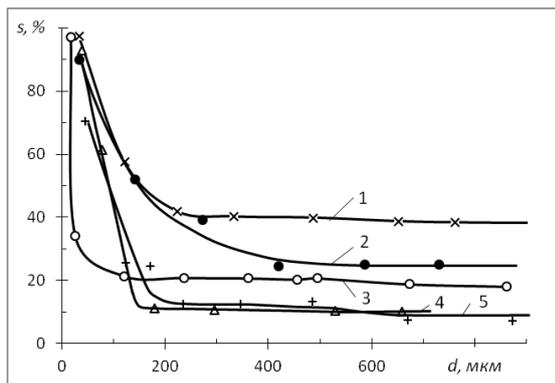


Рис. 1. Изменение содержания золь-фракции  $s$  по глубине  $d$  образца ПЭВП при поглощенной дозе: 1 – 0.24; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.97; 5 – 4.02 МГр

кинетических параметров макромолекул (таблица 1) (сегментальная подвижность макромолекул  $\tau_c$ , энергия активации вращения  $E$ ), оцениваемых методом парамагнитного зонда. В таблице показано, что с ростом поглощенной дозы температура перехода иминоксильного радикала из области медленных вращений в быструю и его энергия активации вращения  $E$  возрастают. Полученные данные свидетельствуют о возрастании межмолекулярного сшивания в объеме образцов. Бóльший эффект достигается при  $T < T_c$ .

Таблица 1. Влияние дозы облучения на сегментальную подвижность макромолекул  $\tau_c$  и энергию активации вращения  $E$  в ПЭВП, облученном на воздухе

Доза облучения, МГр	$T_c$ , К	Кинетический параметр при температуре $T$ , большей или меньшей температуры стеклования $T_c$ ПЭВП			
		$T > T_c$		$T < T_c$	
		$\lg \tau_c$	$E$ , кДж/моль	$\lg \tau_c$	$E$ , кДж/моль
0	242.7	-10.4	21.7	-8.4	4.1
0.13	285.7	-10.0	24.3	-8.58	5.7
0.25	299.4	-10.1	29.3	-8.7	8.4
0.60	295.9	-10.2	30.6	-8.7	7.3
1.00	293.3	-10.4	31.7	-8.6	6.9

Оценка прочностных характеристик образцов ПЭВП, облученных на воздухе, показало, что значительное влияние на формирование сшитой структуры оказывает толщина образца. На рисунке 2 представлены зависимости разрушающего напряжения  $\sigma_p$  для образцов различной толщины от дозы облучения на воздухе с постоянной интенсивностью. Очевидно, что характер кривой 1 определяется преимущественным окислением и деструкцией достаточно тонкого (100 мкм) образца, для которого указанные изменения происходят по всему объему и сшитая структура при этом не образуется, а значения разрушающего напряжения при растяжении падают до 11 МПа. Облучая образцы толщиной 200 - 250 мкм, можно получить немонотонную зависимость разрушающего напряжения с минимумом при дозах 0.6 – 0.8 МГр (рис. 2, зависимость 2). Несомненно, характер кривой является следствием воздействия кислорода на поверхностные слои материала.

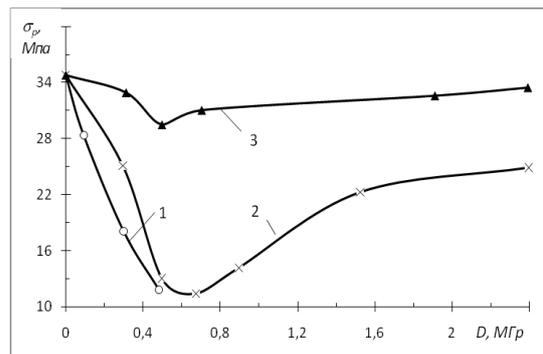


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении для образцов ПЭВП толщиной 100 (1), 200 - 250 (2), 800 - 850 мкм (3), облученных на воздухе

Известно, что введение в полиэтилен минеральных наполнителей [9, 10], обладающих антифрикционными свойствами, с последующим облучением [11] в условиях снижения сегментальной подвижности макромолекул  $\tau_c$  вблизи твердой поверхности наполнителей, позволяет модифицировать структуру и свойства композитов. Поэтому представляло интерес исследовать структуру поверхностного слоя, наполненного графитом ПЭВП при различных дозах облучения. Наличие в полимере графита и формирование с его участием структур с пониженной сегментальной подвижностью снижает диффузионную проницаемость материала и препятствует проникновению кислорода в его граничные слои. Так, введение графита в полиэтилен позволяет увеличить (рис. 3) по сравнению с исходным ПЭВП (рис. 1), скорость образования гель-фракции  $g$ . Для полиэтилена, содержащего 1.94% графита (рис. 3), толщина деструктированного граничного слоя быстро уменьшается с ростом поглощенной дозы и стабилизируется гораздо раньше, чем для исходного полимера (рис. 1).

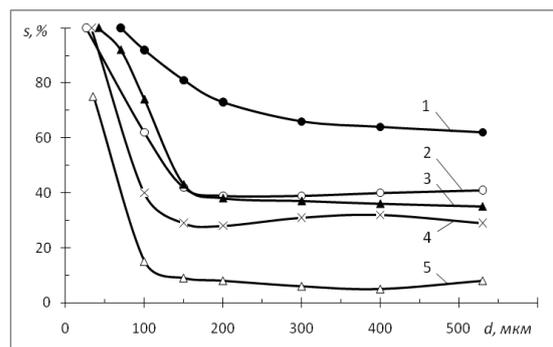


Рис. 3. Изменение содержания золь-фракции  $s$  по глубине  $d$  образца ПЭВП, содержащего 1.94 об. % графита и облученного на воздухе поглощенной дозой: 1 – 0.14; 2 – 0.23; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 4.0 МГр

Известно, что  $\gamma$ -облучение повышает прочностные характеристики полиэтилена, поэтому можно предположить, что и триботехнические характеристики образцов ПЭВП при его облучении в кислородсодержащей среде будут также выше. Так, дозовая зависимость массового изно-

са за первый час трения блочного полиэтилена, облученного на воздухе, имеет характерные особенности. Деструкция поверхностных слоев блочного ПЭВП, степень которой снижается по мере удаления от поверхности, существенно меняет характер изнашивания образца. Полученная зависимость массового износа  $\Delta m$  за первый час трения свидетельствует о постепенном снижении исследуемого параметра и, в конечном итоге, его стабилизации при дозе 1.0 МГр (рис. 4).

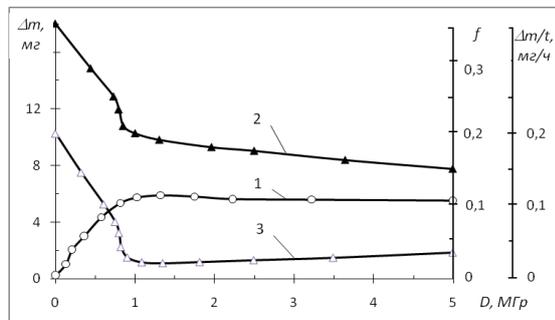


Рис. 4. Влияние дозы облучения на массовый износ  $\Delta m$  за первый час трения (1), коэффициент трения  $f$  (2), скорость изнашивания  $\Delta m/t$  в стационарном режиме (3)

Оценка методом парамагнитного зонда глубины деструктированного слоя блочного полиэтилена, а также толщины слоя, истираемого в процессе приработки, показывает, что стационарный режим трения реализуется в поверхностных слоях на глубине 70 - 100 мкм.

Тем не менее, скорость изнашивания  $\Delta m/t$  в стационарном режиме так же, как и в случае облученного в вакууме полиэтилена, носит немонокотный характер с достижением минимальных значений в области доз 1.0 МГр. При этом, несмотря на облучение в вакууме, для полиэтилена наблюдается снижение коэффициента трения  $f$  в 3.0 - 3.5 раза.

Сочетание на рисунке 4 высокой износостойкости (кривая 3) и низкого коэффициента трения (кривая 2) достигается в слоях, которые обладают достаточной стойкостью к действию касатель-

ных напряжений и хорошей смазывающей способностью при поглощенной дозе от 1 до 5 МГр.

### Заключение

Создание в поверхностных слоях полиэтилена, облученного на воздухе, специфической структуры, представляющей собой область с градиентом основных физико-химических характеристик по нормали к поверхности трения, определяет новые возможности применения полимера в машиностроении. При этом в поверхностных слоях реализуются наилучшие показатели триботехнических характеристик - снижается в 3 - 3.5 раза коэффициент трения. Так, целевое радиационное модифицирование с варьированием условий может позволить получить полимерный образец с оптимальным для узлов машин набором свойств.

### Список литературы

1. Антонов А.С., Ищенко М.В., Бурцев А.Н., Струк В.А. // Горная механика и машиностроение. 2016. № 3. С. 87-99.
2. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
3. Быковская Н.Г., Смирнов В.В., Макаренко В.М., Плескачевский Ю.М. // Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. навук. 1987. № 2. С. 37-39.
4. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986. 246 с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
6. Белый В.А., Плескачевский Ю.М., Свириденко А.И., Смирнов В.В. // ДАН БССР. 1975. № 3. С. 233-235.
7. Милнчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.
8. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 522 с.
9. Станкевич В.М., Смирнов В.В., Плескачевский Ю.М., Янкова Г.Е. // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5, № 1. С. 28-31.
10. Тарара А.М. и др. // Пласт. массы. 1995. №2. С. 13-14.
11. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1986. 176 с.

## INFLUENCE OF RADIATION ON THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF SURFACE LAYERS OF POLYETHYLENE

V.M. Stankevich<sup>1</sup>), Yu.M. Pleskachevsky<sup>2</sup>), V.I. Zhukalov<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>) Gomel Branch of University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of Belarus, Gomel, Belarus, stankevich\_v@mail.ru

<sup>2</sup>) Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus

The paper studies the influence of radiation initiated oxidation in ionizing field on the structure and properties of surface layers in bulked and filmed high-density polyethylene. As the result of the research, the specifics changes of gel fraction content in surface normal of the sample are studied. It is shown, that the radiation modification of high density polyethylene in the air makes it possible to decrease the friction factor 3 - 3.5 times as opposed to inert atmosphere or vacuum.

## ВЛИЯНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

П.А. Форш<sup>1,2)</sup>, А.В. Емельянов<sup>1)</sup>, А.Г. Казанский<sup>2)</sup>, П.К. Кашкаров<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>НИЦ Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия

<sup>2)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия, [forsh@physics.msu.ru](mailto:forsh@physics.msu.ru)

В работе приведены данные по влиянию фемтосекундного лазерного облучения на структуру, оптические свойства, проводимость и фотопроводимость аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Показано, что при фемтосекундном лазерном воздействии происходит кристаллизация a-Si:H, в аморфной матрице появляются включения кристаллического кремния нанометрового размера. Объемная доля кристаллической фазы возрастает при увеличении интенсивности лазерных импульсов. Процесс лазерной кристаллизации пленок a-Si:H сопровождается эффузией водорода из них. Выявлено, что облучение пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии более 260 мДж/см<sup>2</sup> на воздухе приводит к их однородному по толщине окислению. Изменения в структуре приводят к изменениям электронных свойств a-Si:H. Меняется характерный вид спектральной зависимости коэффициента поглощения, увеличивается в результате лазерного воздействия проводимость a-Si:H. Обнаружена видимая фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см<sup>2</sup> на воздухе.

### Введение

Нанокристаллический кремний, представляющий собой двухфазный материал – матрицу аморфного гидрогенизированного кремния с включениями кристаллического кремния нанометрового размера, является одним из наиболее перспективных материалов для использования в тонкопленочной солнечной энергетике и электронике. В последнее время рассматриваются возможности формирования нанокристаллического кремния путем фемтосекундной лазерной кристаллизации пленок a-Si:H [1-4]. Основными преимуществами данного способа получения нанокристаллического кремния являются «локальность» лазерного воздействия и возможность получать структуры на гибких (легкоплавких) подложках из-за отсутствия значительного разогрева последних. Для эффективного использования в оптоэлектронных приборах пленок nc-Si:H, полученных методом лазерной кристаллизации a-Si:H, необходимо детально исследовать их структурные, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства, а также изучить зависимость этих свойств от параметров лазерного воздействия.

### Методика эксперимента

Образцы аморфного кремния с различной долей кристаллической фазы были получены методом фемтосекундной лазерной кристаллизации пленок a-Si:H. Пленки a-Si:H толщиной 300 нм и 500 нм были изготовлены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при разложении смеси моносилана (SiH<sub>4</sub>) и аргона (Ar) в плазме высокочастотного тлеющего разряда со скоростью 0.2 нм/с при температуре кварцевой подложки 250°C. Объемное соотношение газов в реакционной камере составляло 25%SiH<sub>4</sub>+75%Ar.

Обработка пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами осуществлялась излучением лазерной системы на основе кристалла Yb:KGW с частотой повторения импульсов 200 кГц, центральной длиной волны излучения 1030 нм и длительностью импульса 500 фс. Ис-

пользовался сканирующий метод обработки поверхности a-Si:H. Скорость сканирования составляла 5 мм/с. Шаг сканирования (расстояние между "полосами" сканирования) составлял 2 мкм. Перекрытие лазерного пучка при сканировании составляло 82 %. Плотность энергии лазерных импульсов изменялась от 40 до 500 мДж/см<sup>2</sup>.

Информация о структуре пленок получалась из анализа спектров комбинационного рассеяния света, измеренных с помощью Horiba Jobin Yvon HR800 микро-Раман спектрометра при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. Спектральные зависимости коэффициента поглощения определялись методом постоянного фототока. Измерение спектров фотолюминесценции происходило при возбуждении образца излучением Ar-лазера ( $\lambda = 364$  нм, мощность 60 мВт).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования спектров комбинационного рассеяния света облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленок a-Si:H свидетельствуют об изменении структуры последних. В спектрах комбинационного рассеяния света всех исследованных образцов наблюдается ярко выраженный максимум вблизи частоты 480 см<sup>-1</sup>, соответствующий поперечной оптической (ТО) фонной моде в аморфной структуре кремния [5]. В то же время в спектрах комбинационного рассеяния света для образцов, подвергнутых лазерному облучению с плотностью энергии лазерных импульсов более 90 мДж/см<sup>2</sup>, наблюдается также максимум вблизи 520 см<sup>-1</sup>, соответствующий поперечным оптическим фононам кристаллического кремния [6]. Это свидетельствует о том, что в таких образцах появляются включения кристаллического кремния. Детальный анализ спектров комбинационного рассеяния света позволил заключить, что кристаллическая фаза кремния представляет собой нанокристаллы размером от 3 до 10 нм. При этом концентрацию нанокристаллов можно изменять контролируе-

мым образом в широких пределах варьируя интенсивность лазерных импульсов.

Измерения проводимости показали, что при объемной доле кристаллической фазы в облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленках a-Si:H порядка 7 % проводимость пленок возрастает на несколько порядков. При этом наблюдаемая энергия активации проводимости значительно уменьшается. Данные факты объясняются образованием в пленке при указанной доле кристаллической фазы перколяционного пути, состоящего из кремниевых нанокристаллов, в связи с чем перенос носителей заряда по аморфной матрице сменяется их переносом по кремниевым нанокристаллам. Отличие наблюдаемого порога перколяции от теоретического может быть связано с частичной упорядоченностью в расположении кремниевых нанокристаллов вдоль направления сканирования лазерным лучом. В то же время фотопроводимость пленок a-Si:H, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению, немонотонно зависит от объемной доли кристаллической фазы. Это может объясняться конкуренцией таких процессов, как возникновение перколяционного пути из нанокристаллов кремния (увеличивающего фотопроводимость) и появлением дополнительных рекомбинационных центров (уменьшающих фотопроводимость) при фемтосекундном лазерном воздействии.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами пленок a-Si:H с объемной долей кристаллической фазы менее 30 % имеют вид характерный для аморфного гидрогенизированного кремния. Это указывает на то, что процессы генерации неравновесных носителей заряда в таких образцах определяются главным образом аморфной матрицей. Также фемтосекундное лазерное облучение пленок a-Si:H приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области  $h\nu < 1.4$  эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей за счет разрыва слабых Si-Si связей и эффузии водорода из пленки.

Пленки a-Si:H, облученные фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см<sup>2</sup> на воздухе демонстрируют заметную видимую фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от. Интенсивность люминесценции возрастает с увеличением плотности

энергии в лазерном импульсе и достигает максимального значения при плотности энергии 460 мДж/см<sup>2</sup>. Наблюдаемая фотолюминесценция объясняется рекомбинацией неравновесных носителей заряда через дефектные состояния, образующиеся на границах нанокристаллов. Обнаруженная фотолюминесценция указывает на возможность использовать слои аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутые облучению фемтосекундными лазерными импульсами с большой плотностью энергии, для переизлучения ультрафиолетовой части солнечного спектра в эффективно преобразуемый солнечным элементом на основе a-Si:H видимый свет.

### Заключение

Таким образом, в работе показано, что фемтосекундное лазерное облучение пленок аморфного гидрогенизированного кремния приводит к возникновению в аморфной матрице кремниевых кристаллитов нанометрового размера, концентрацию которых можно изменять контролируемым образом в широких пределах. При этом существенным образом изменяются электрические, фотоэлектрические и оптические свойства a-Si:H. В частности, наблюдается видимая фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от слоев a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см<sup>2</sup> на воздухе. Данный факт указывает на возможность использования таких слоев в качестве люминесцентных концентраторов в солнечных элементах на основе аморфного кремния с целью повышения их эффективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-32-60060 мол\_а\_дк).

### Список литературы

1. Sundaram S.K., Mazur E. // Nature Materials. 2002. V. 1. P. 217-224.
2. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Салтуганов П.Н., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Шарипов А.Р. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. С. 413-418.
3. Sarnet T., Carey J.E., Mazur E. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1464. P. 219-221.
4. Choi T.Y., Hwang D.J., Griporopoulos C.P. // Optical Engineering. 2003. V. 42. P. 3383-3388.
5. Maley N., Beeman D., Lannin J.S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 10611-10622.
6. Richter H., Wang Z.P., Ley L. // Solid State Commun. 1981. V. 39. P. 625-629.

### EFFECT OF FEMTOSECOND LASER RADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON

P.A. Forsh<sup>1, 2)</sup>, A.V. Emelyanov<sup>1)</sup>, A.G. Kazanskiy<sup>2)</sup>, P.K. Kashkarov<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>NRC «Kurchatov Institute», 1 pl. Akademika Kurchatova, 123182 Moscow, Russia

<sup>2)</sup>Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, forsh@physics.msu.ru

The effect of femtosecond laser radiation on the structure, optical properties, conductivity and photoconductivity of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) was investigated. It is shown that the laser induced crystallization of a-Si:H takes place under the femtosecond laser radiation and the silicon nanocrystals arise in amorphous matrix. The volume fraction of crystalline phase increases with the intensity of the laser pulses. The process of laser crystallization of films of a-Si:H is accompanied by the effusion of hydrogen. The laser radiation with laser fluence more than 260 mJ/cm<sup>2</sup> results in almost homogeneous oxidation of a-Si:H films in the air. Changes in the structure lead to changes in the electronic properties of a-Si:H. The shape of spectral dependence of absorption coefficient changes and the conductivity increases under laser radiation. The visible photoluminescence with the maximum near 675 nm of a-Si:H films irradiated in air by femtosecond laser pulses with laser fluence more than 260 mJ/cm<sup>2</sup> is exhibited.

# ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ОБЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ И УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ МИШЕНЕЙ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT18U

В.А. Шулов<sup>1)</sup>, А.Д. Теряев<sup>2)</sup>, Д.А. Теряев<sup>1)</sup>, Г.Г. Ширваньянц<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Московский авиационный институт (государственный технический университет), Волоколамское шоссе 4, 125993 Москва, Россия, shulovva@mail.ru

<sup>2)</sup>ММП имени В.В. Чернышева, Вишневая ул. 7, 123362 Москва, Россия, teryaev\_a@avia500.ru

Исследовано влияние комплексной обработки сильноточным импульсным электронным пучком и ультразвукового упрочнения на структуру, остаточные напряжения, шероховатость и усталостную прочность модельных образцов из сплава VT18U. Показано, что применение разрабатываемой комбинированной технологии модифицирования СИЭП с последующим ультразвуковым упрочнением приводит к повышению предела выносливости образцов-имитаторов лопаток не менее чем на 10 %.

## Введение

Целью работы являлось экспериментальное доказательство целесообразности проведения комплексной обработки острых кромок, корыта и спинки лопаток компрессора высокого давления, включающей в себя облучение кромок сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) и ультразвуковое упрочнение (УЗУ) корыта и спинки.

Облучение кромок сильноточным импульсным пучком электронов и упрочнение спинки и корыта ультразвуковой обработкой может привести к повышению предела выносливости.

## Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы из сплава VT18U [1], изготовленные по серийной технологии производства лопаток компрессора ГТД (рис. 1). 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-ММП" (рис. 2) в режиме плавления: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке - 18-20 Дж/см<sup>2</sup>; площадь поперечного сечения пучка - 80 см<sup>2</sup>; неоднородность плотности по сечению пучка - менее 10 %).

## Экспериментальные данные и их обсуждение

В рассматриваемом случае поверхностной модификации пучком электронов кристаллизация расплавленного слоя будет протекать в поверхностном слое толщиной 20-30 мкм (рис. 3). Некоторые результаты исследования представлены на рис. 4 и 5, а также в таблице 1.

Из этих данных следует, что комплексная обработка приводит к небольшому снижению шероховатости и формированию остаточных сжимающих напряжений, что обеспечивает повышение предела выносливости (таблица 1).



Рис. 1. Внешний вид усталостных образцов с острыми кромками из сплава VT18U



Рис. 2. Внешний вид установки Геза-ММП для облучения СИЭП

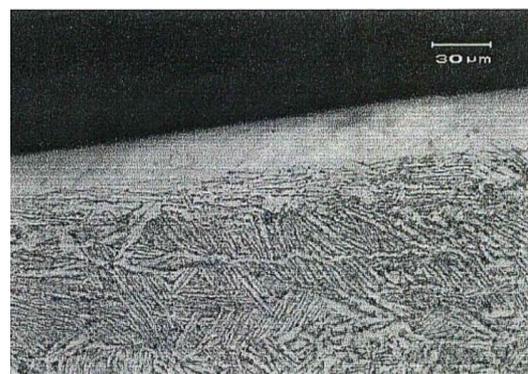


Рис. 3. Микроструктура в поверхностном слое острых кромок образцов после облучения СИЭП

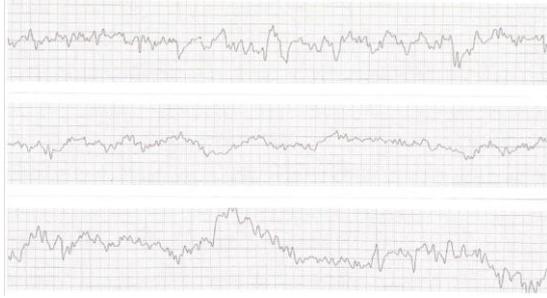


Рис. 4. Профилограммы шероховатости поверхности: а – исходная полированная  $R_a = 0.14$  мкм.,  $R_z = 1.15$  мкм; б – после обработки СИЭП ( $W=20$  Дж/см<sup>2</sup>, 4 имп.,  $\tau=40$  мкс.)  $R_a = 0.11$  мкм.,  $R_z = 0.82$  мкм; в – после комбинированной обработки: СИЭП с последующим ультразвуковым упрочнением  $R_a = 0.3$  мкм.,  $R_z = 2.55$  мкм.

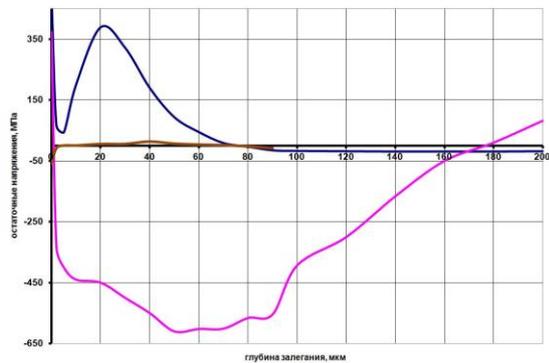


Рис. 5. Усредненные эпюры остаточных напряжений после: 1 – полирования и вакуумного отжига; 2 – обработки СИЭП; 3 – ультразвукового упрочнения

Из этих данных следует, что комплексная обработка приводит к небольшому снижению шероховатости и формированию остаточных сжимающих напряжений, что обеспечивает повышение предела выносливости (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты усталостных испытаний

Номер образца	Обработка, нагрузка, МПа	Число циклов до разрушения
1	Исходный, 340	$1.4 \cdot 10^5$
2	Исходный, 320	$4.7 \cdot 10^6$
3	Исходный, 300	$>2 \cdot 10^7$
4	Исходный, 320	$>1.3 \cdot 10^7$
5	Исходный, 300	$>2 \cdot 10^7$
6	СИЭП, 300	$2.3 \cdot 10^6$
7	СИЭП, 280	$1.7 \cdot 10^5$
8	СИЭП, 280	$4,15 \cdot 10^6$
9	СИЭП, 260	$>2 \cdot 10^7$
10	СИЭП, 260	$1.72 \cdot 10^7$
11	СИЭП, УЗУ, 300	$1.96 \cdot 10^7$
12	СИЭП, УЗУ, 300	$>2 \cdot 10^7$
13	СИЭП, УЗУ, 320	$6.03 \cdot 10^6$
14	СИЭП, УЗУ, 320	$>2 \cdot 10^7$
15	СИЭП, УЗУ, 340	$>2 \cdot 10^7$

### Заключение

Усталостные испытания образцов-имитаторов пера лопатки показали, что обработка с применением разрабатываемой комбинированной технологии модифицирования СИЭП с последующим ультразвуковым упрочнением приводит к повышению предела выносливости образцов-имитаторов пера лопаток не менее чем на 10 %.

### 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.

## EFFECT OF COMPLEX IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS AND STRENGTHENING BY SURFACE PLASTIC DEFORMATION ON FATIGUE STRENGTH OF VT18U TITANIUM ALLOY

V.A. Shulov<sup>1</sup>, D.A. Teryaev<sup>1</sup>, A.D. Teryaev<sup>2</sup>, G.G. Shirvan'yantz

<sup>1</sup>Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoye shosse, 125993 Moscow, Russia, shulovva@mail.ru

<sup>2</sup>Chernyshev Machine Building Enterprise, 7 Vishnevaya Street, 123362 Moscow, Russia, teryaev\_a@avia500.ru

The present paper reviews the fatigue experimental results after complex irradiation with intense pulsed electron beams and strengthening by surface plastic deformation.

## ФОРМИРОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МИШЕНЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

В.А. Шулов<sup>1)</sup>, А.Д. Теряев<sup>1)</sup>, Д.А. Теряев<sup>1)</sup>, Ю.А. Перлович<sup>2)</sup>, М.Г. Исаенкова<sup>2)</sup>, В.А. Фесенко<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Московский авиационный институт (государственный технический университет),  
Волоколамское шоссе 4, 125993 Москва, Россия, shulovva@mail.ru

<sup>2)</sup>Московский инженерно-физический институт,  
Каширское шоссе 31, 1115409 Москва, Россия, perlovich@mail.ru

Определены остаточные напряжения, формируемые в перекристаллизованном материале поверхностного слоя деталей из сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9 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 остаточных сжимающих напряжений (ВТ6 и ВТ8) или остаточных растягивающих напряжений (ВТ9). Это должно привести к повышению (ВТ6 и ВТ8) или снижению (ВТ9) усталостной прочности при испытаниях на изгиб.

### Введение

В [1] изучалось влияние режимов электронно-лучевой и финишной термической обработки на эксплуатационные свойства лопаток из  $\alpha\beta$ -титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9. Было установлено, что, используя облучение СИЭП в ускорителе «Геза-1» [2] при энергии электронов 115-120 кэВ, плотности энергии 18-20 Дж/см<sup>2</sup> 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]. Однако причины изменения свойств до сих пор до конца не ясны.

В этой связи целью настоящей работы являлось исследование остаточных напряжений, формируемых в перекристаллизованном материале поверхностного слоя деталей из этих сплавов при их облучении СИЭП в режиме плавления, поскольку именно остаточные напряжения во многом определяют прочностные характеристики изделий.

### Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы диаметром 24 мм и толщиной 5 мм из сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9 [3], изготовленные по серийной технологии производства лопаток компрессора ГТД РД33, применяемым на ММП имени В.В. Чернышева. Состояние материала в поверхностных слоях лопаток исследовалось методами: рентгеноструктурного анализа при послойном удалении материала поверхностного слоя с помощью тонкого ручного полирования и химического травления, просвечивающей электронной микроскопии и оптической металлографии. Обработка мишеней СИЭП [2] была реализована в ускорителе «Геза-ММП» в режиме плавления: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке - 18-50 Дж/см<sup>2</sup>; площадь поперечного сечения пучка - 80 см<sup>2</sup>; неоднородность плотности по сечению пучка - менее 10 %. После облучения из мишеней механиче-

ским, электрохимическим и химическим методами приготавливались тонкие фольги для определения микроструктуры в объемных слоях и в перекристаллизованном слое на различных глубинах с помощью ПЭМ [4].

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Некоторые результаты исследования представлены на рис. 1-3.

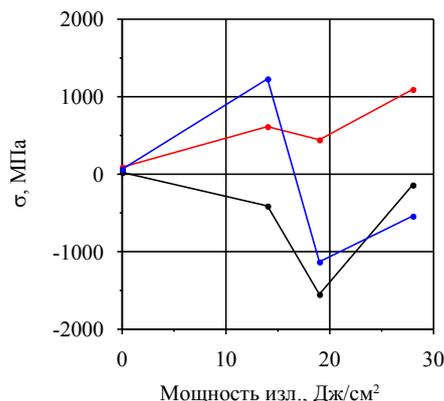


Рис. 1. Остаточные напряжения, сформированные на поверхности мишеней из сплавов ВТ6 (черный), ВТ8 (синий) и ВТ9 (красный) после облучения с разными плотностями энергии

С последними данными хорошо коррелируют результаты измерения микротвердости на поверхности мишеней после облучения (рис. 2). Из этих данных непосредственно следует, что облучение мишеней из сплавов ВТ8 и ВТ6 с плотностями энергии меньше 20 Дж/см<sup>2</sup> приводит к формированию остаточных сжимающих напряжений и увеличению микротвердости, а значит к упрочнению материала в поверхностном слое.

В тоже время для сплава ВТ9 наблюдается формирование остаточных растягивающих напряжений при облучении с любыми плотностями энергии. Такие мишени необходимо отжигать в вакууме для их снятия. На рис. 3 приведены микроструктуры, формируемые на глубине

10 мкм при толщине перекристаллизованной зоны 15 мкм для мишеней из сплавов ВТ6 и ВТ9.

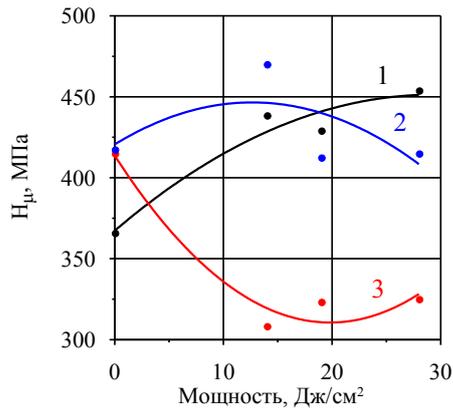


Рис. 2. Микротвердость на поверхности мишеней из титановых сплавов после облучения с различной плотностью энергии (1- ВТ6, 2 – ВТ8 и 3 – ВТ9)

Видно, что в сплаве ВТ6 при перекристаллизации протекает процесс формирования глобулярно-пластинчатой структуры, а в сплаве ВТ9 – игольчатой. Учитывая результаты работы [3] можно сделать вывод о хорошей корреляции этих данных с результатами определения остаточных напряжений.

### 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 остаточных сжимающих (ВТ8 и ВТ6) или растягивающих (ВТ9) напряжений. Все это объясняет результаты усталостных испытаний. 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.

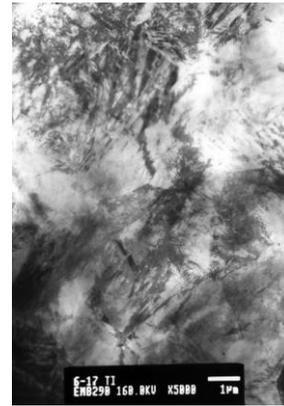
## CREATION OF RESIDUAL STRESSES INTO SURFACE LAYERS OF TARGETS FROM TITANIUM ALLOY DURING THEIR IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

V.A. Shulov<sup>1</sup>), D.A. Teryaev<sup>1</sup>), A.D. Teryaev<sup>1</sup>), Yu.A. Perlovich<sup>2</sup>), M.G. Isaenkova<sup>2</sup>), V.A. Fesenko<sup>2</sup>)

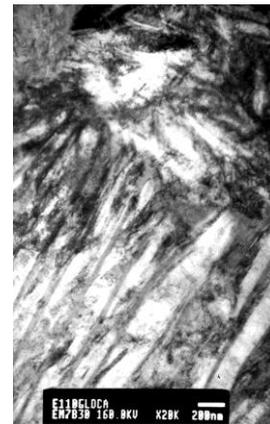
<sup>1</sup>)Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoye shosse, 125993 Moscow, Russia, shulovva@mail.ru

<sup>2</sup>)Moscow Engineering Physics Institute, 31 Kashirskoye shosse, 115409 Moscow, Russia, perlovich@mail.ru

The present paper reviews the X-ray experimental results dedicated to the residual stresses formation into surface layer of gas turbine engine blades from VT6, VT8, VT9 refractory  $\alpha+\beta$ -titanium alloys as a result of irradiation with intense pulsed electron beams.



а



б

Рис. 3. Микроструктура образцов из сплавов ВТ9(а) и ВТ6 (б) после облучения при плотности энергии 18-20 Дж/см<sup>2</sup> после удаления поверхностных слоев толщиной 6 мкм

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. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Materials Processing and Texture. Ceramic Transactions. V. 200. 2008. P. 539-546.

# POLYMER COMPOSITE FILMS WITH SIZE-SELECTED METAL NANOPARTICLES FABRICATED BY CLUSTER BEAM TECHNIQUE

Florian A. Ceynowa, Manohar Chirumamilla and Vladimir N. Popok  
Aalborg University, 4A Skjernvej, 9210 Aalborg, Denmark, vp@nano.aau.dk

Formation of polymer films with size-selected silver and copper nanoparticles (NPs) is studied. Polymers are prepared by spin coating while NPs are fabricated and deposited utilizing a magnetron sputtering cluster apparatus. The particle embedding into the films is provided by thermal annealing after the deposition. The degree of immersion can be controlled by the annealing temperature and time. Together with control of cluster coverage the described approach represents an efficient method for the synthesis of thin polymer composite layers with either partially or fully embedded metal NPs. Combining electron beam lithography, cluster beam deposition and thermal annealing allows to form ordered arrays of metal NPs on polymer films. Plasticity and flexibility of polymer host and specific properties added by coinage metal NPs open a way for different applications of such composite materials, in particular, for the use of phenomenon of localized surface plasmon resonance (LSPR). Unfortunately, it is found that the thermal annealing used in the production process can lead to quenching of plasmonic properties in the case of copper. To solve this problem, it is suggested to treat the samples with ozone prior the annealing that helps to preserve LSPR by the quick formation of thin oxide shell protecting the metallic core against further gradual oxidation under the thermal treatment.

## Introduction

Polymer films with partially or fully embedded metal NPs are of high interest for research and industry [1, 2]. For example, by controlling the filling factor of NPs in an organic matrix one can tune the mechanisms of the charge carrier transport from variable rangel hopping to percolation, thus, produce the composites with required conductive properties as well as with possibility to tune the conductance by stretching/contraction [3-5]. Another field of significant attraction is utilization of LSPR of noble metal NPs deposited on or embedded in a polymer [6]. This gives rise to application of polymer composites in sensor technologies [7, 8] and fabrication of plasmon resonators demonstrating enormous enhancement of quantum emitter's fluorescence [9, 10]. One more area of high practical interest is production of antibacterial coatings or components for medicine and food technologies in which polymers are used as cheap and easily formed material and metal or metal oxide NPs play bactericide role [11].

There are different approaches for the formation of metal/polymer composites among which are vapour phase deposition, wet chemistry, ion implantation and some others [12]. All these techniques have their advantages and disadvantages. In the current paper, we would like to address capabilities of the approach using cluster beams. The clusters are nucleated from a gas phase in vacuum, collimated in a beam and then steered towards a substrate for deposition or implantation. The advantages of this method are (i) in very good control of cluster composition due to the formation from pure targets, (ii) a possibility to tune particle sizes prior the deposition or embedding and (iii) in the ability to vary the impact energy as well as surface coverage or volume filling factor [13, 14]. Recently, it has been shown that the cluster beams can be used as an efficient method for embedment of metal NPs into polymers [15-17]. This approach provides capabilities for the formation of composite polymer films demonstrating optical and electrical properties attractive for practical applications [17-20].

In this work we are focusing on the study of particle immersion into polymer films and formation of ordered arrays of size-selected copper and silver NPs by combining cluster beam deposition and elec-

tron beam lithography (EBL). This approach brings great promises for the production of plasmonic structures with required configurations which can be applied for wave-guiding, resonators, in sensor technologies and surface enhanced Raman scattering (SERS).

## Experimental

Polymer films are prepared by a standard spin coating procedure on quartz or silicon substrates. For the first series of experiments on controlled embedding of copper clusters, poly(methyl methacrylate) (PMMA) films of 50 nm in thickness are produced. For the formation of ordered arrays, a double layer structure with polymethylglutarimide (PMGI) at the bottom and PMMA at the top are fabricated. Both layers are 100 nm thick.

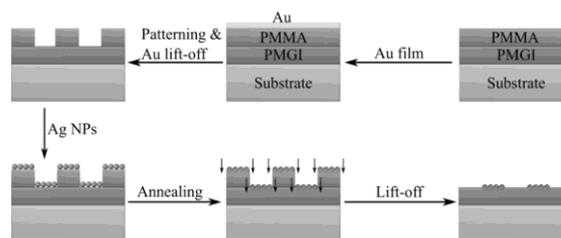


Fig. 1. Schematic picture of steps in preparation of ordered arrays of clusters

Metal clusters are produced and deposited on the substrates using magnetron sputtering cluster apparatus (MaSCA) [19]. Copper clusters are selected to be of 15 nm in diameter while silver ones of 18 nm for the current experiments. For the case of controlled embedding, the surface coverage by NPs is chosen to be low in order to monitor immersion of individual clusters into the polymer under the annealing using the marks made on the surface by a focused ion beam. For the formation of ordered arrays, the coverage is provided to be a monolayer of particles or more. Schematic drawing of the experimental steps involved into the preparation of samples in this case is shown in Fig. 1. It includes the spin coating of the polymer films, evaporation of thin gold layer for electron beam writing, formation of trenches in PMMA by the electron beam and removing gold,

cluster deposition across the entire surface and finally lift-off of PMMA in acetone.

The samples are studied by atomic force microscopy in tapping mode utilizing Ntegra Aura nanolaboratory (from NT-MDT). Commercial cantilevers with sharp silicon tips (radius of curvature < 10 nm) are used. The extinction spectra are obtained from transmission measurements using a double beam Perkin Elmer High-Performance Lambda 1050 Spectrometer in standard configuration.

## Results and discussion

It is known from earlier experiments that thermal annealing leads to embedding of NPs into polymer bulk [16, 19, 21]. The driving force for this process is a large difference in surface free energy (surface tension) between metals and polymers. The annealing at temperatures close or above the glass transition point is required to increase mobility of polymer chains in the near surface layer, thus, providing a room for the particle immersion.

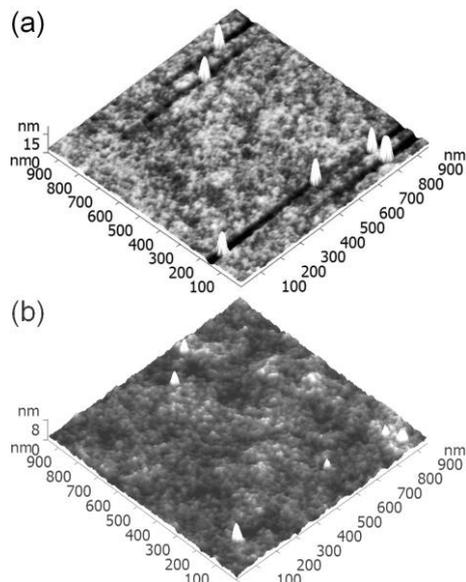


Fig. 2. AFM images of the same surface area with (a) as deposited NPs and (b) after the annealing for 5 min

To study time dependence of embedding, height of Cu NPs is measured before and after the annealing at 120°C using AFM. Making marks on the surface allows to monitor the immersion of particular NPs as can be seen in Fig. 2. It is observed that they do not diffuse on the surface and undergo fast embedding reaching about ¼ of diameter during first 5 min. Then the immersion slows down and the annealing up to 60 min leads to additional embedding for only 1-2 nm. In the current case, full embedding is not reached which is probably related to extensive oxidation of copper NPs at elevated temperatures that changes surface tension at the interfaces and, therefore, the embedding dynamics. However, in general one can conclude that it is easy to tune the degree of particle embedding by controlling the annealing temperature and time, which is very important way for practical use of NPs on polymers.

Formation of ordered arrays (stripes) is carried

out for both copper and silver clusters. An example of such stripes with width of 200 nm and period of 1 µm is shown for copper in Fig. 3. Unfortunately, the thermal annealing of samples, which is required to embed NPs into PMGI to withstand the lift-off, causes complete quenching of LSPR most probably due to bulk oxidation of the copper particles.

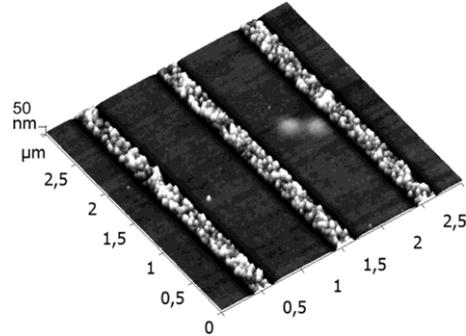


Fig. 3. AFM image of stripes formed by size-selected Cu clusters on PMGI

However, it is found that treatment of polymer films with copper NPs in ozone greatly helps to preserve LSPR. The ozonation leads to the formation of thin continuous oxide shell around the metallic core, thus, preserving the core against further gradual oxidation and degradation of the plasmonic properties. Small "red" shift of the band and increase of intensity after the ozone treatment (see Fig. 4) are in good agreement with the theory which predicts such changes due to an increase of dielectric function of the surrounding medium (formation of oxide shell). LSPR of this sample is found to be stable at ambient atmospheric conditions for the period over 1 month that confirms efficiency of the protective method. The small "red" shift of the band after the annealing compared to that after the ozone treatment is probably caused by some increase of the oxide shell thickness.

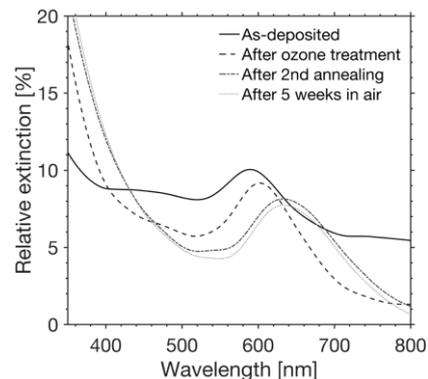


Fig. 4. Relative extinction vs wavelength for Cu NPs on polymer, treated with ozone, thermally annealed at 120°C for 10 min and after 5 weeks at ambient conditions. LSPR band is "red" shifted from original position at 580 nm and intensity is increased after the treatments

For the silver NPs, the width of stripes is reduced to approximately 100 nm and several substrates with different periods are fabricated. Fig. 5 shows AFM image of one of the arrays giving an impression that the stripes are mainly formed by single rows of NPs. Silver NPs are known to produce much stronger

LSPR compared to copper ones with theoretically predicted value for the maximum at 360 nm in air [22]. Since our NPs are partly embedded into PMGI, the plasmon band experiences a “red” shift towards 400 nm as can be seen in Fig. 6. If one compares the spectrum obtained from stripes with that measured on the sample with randomly deposited silver clusters, an additional plasmonic band pronounced as a shoulder at  $\lambda \approx 550$  nm can be seen. It is believed that this band can be related to the coupling of dipole resonance of neighbouring NPs similar to the case described in [23].

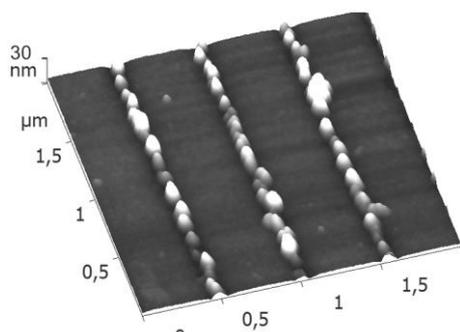


Fig. 5. AFM image of stripes formed by size-selected Ag clusters on PMGI

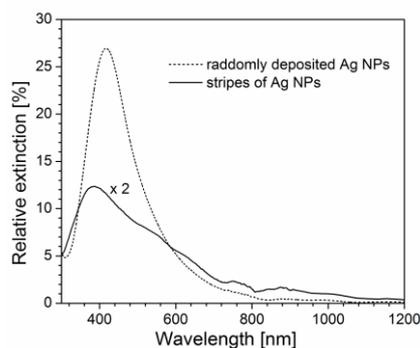


Fig. 6. Relative extinction vs wavelength for randomly deposited and ordered into stripes Ag NPs on PMGI

## Conclusion

Thin PMMA films with embedded size-selected silver and copper NPs are fabricated utilizing a cluster beam approach. It is found that the degree of particle embedment into the polymer can be tuned by the conditions of the post-deposition thermal annealing, in particular, varying the temperature and time. Together with control of cluster coverage by changing the deposition time, the described approach represents an efficient method for the formation of thin polymer composite layers with controlled filling by the metal NPs. Plasticity and flexibility of polymer host and specific properties added by NPs open a way for different applications. In the current paper, the focus is put on LSPR.

Unfortunately, it is found that the annealing can lead to dumping of the plasmonic properties especially for highly-reactive metals such as copper due to formation of copper compounds under ambient atmospheric conditions and elevated temperatures. The suggested solution of this problem is a treatment of NPs in ozone leading to quick formation of oxide

shell protecting the metallic core from the following gradual degradation. This helps to preserve the plasmonic properties on long time scale at ambient conditions.

Second part of the paper describes an approach for the formation of ordered arrays of NPs combining cluster beam deposition with electron beam lithography. In particular, the stripes composed of size-selected metal NPs are successfully fabricated. By changing the lithography pattern the width and periodicity of the stripes can be varied. The obtained lined periodic structures are of interest for applications as gratings, resonators, waveguides, in SERS etc. Generally, the patterns can be of different geometrical configurations required for practical cases. Deeper study of optical properties of such arrays is required.

## References

1. Faupel F., Zaporozhchenko V., Strunskus T., Elbahri M. // *Adv. Eng. Mater.* 2010. – V. 12. – P. 1177.
2. Popok V.N. // *Rev. Adv. Mater. Res.* 2012. – V. 30. – P. 1.
3. Salvadori M.C., Cattani M., Teixeira F.S., Brown I.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 073102.
4. Barborini E., Corbelli G., Bertolini G., Repetto P., Leccardi M., Vinati S., Milani P. // *New J. Phys.* 2010. V. 12. P. 073001.
5. Popok V.N., Lukashovich M.G., Lukashovich S.M., Khaibullin R.I., Bazarov V.V. // *Surf. Sci.* 2004. V. 566-568. P. 327.
6. Moores A., Goettmann F. // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 1121.
7. Zeng S., Baillargeat D., Ho H.-P., Yong K.-T. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 3426.
8. Willets K.A., Van Duyne R.P. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007. V. 58. P. 267.
9. Russel K.J., Liu T.-L., Cui S., Hu E.L. // *Nature Phot.* 2012. V. 6. P. 459.
10. Akselrod G.M., Argyropoulos C., Hoang T.B., Ciraci C., Fang C., Huang J., Smith D.R., Mikkelsen M.H. // *Nature Phot.* 2014. V. 8. P. 835.
11. Palza H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 2099.
12. Prakash J., Pivin J.C., Swart H.C. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 226. P. 187.
13. Binns C. // *Surf. Sci. Rep.* 2001. V. 44. P. 1.
14. Popok V.N., Barke I., Campbell E.E.B., Meiwes-Broer K.-H. // *Surf. Sci. Rep.* 2011. V. 66. P. 347.
15. Ghisleri C., Borghi F., Ravagnan L., Podesta A., Melis C., Colombo L., Milani P. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 015301.
16. Hanif M., Juluri R.R., Chirumamilla M., Popok V.N. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2016. V. 54. P. 1152.
17. Kuzminova A., Beranova J., Polonskyi O., Shelemin A., Kylián O., Choukourov A., Slavinská D., Biederman H. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 294. P. 225.
18. Minnai M., Milani P. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 073106.
19. Popok V.N., Hanif M., Ceynowa F.A., Fojan P. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2017. (In press).
20. Hanif M., Juluri R.R., Fojan P., Popok V.N. // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2016. V. 6. P. 1564.
21. Ruffino F., Torrisi V., Marletta G., Grimaldi M.G. // *Appl. Phys. A.* 2012. V. 107. P. 669.
22. Hanif M., Popok V.N., Mackova A., Miksova R. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2015. V. 53. P. 664.
23. Novikov S., Popok V.N., Evlyukhin A.B., Hanif M., Morgen P., Fiutowski J., Beermann J., Rubahn H.-G., Bozhevolnyi S.I. // *Langmuir.* 2017. – in press.

## НАБЛЮДЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО НИЗКИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ СЕРЕБРА

В.В. Базаров<sup>1)</sup>, В.И. Нуждин<sup>2)</sup>, В.В. Валеев<sup>3)</sup>, А.Л. Степанов<sup>4)</sup>

<sup>1-4)</sup> Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,

<sup>1)</sup> vbazarov1@gmail.com, <sup>2)</sup> nuzhdin@kfti.knc.ru, <sup>3)</sup> valeev@kfti.knc.ru, <sup>4)</sup> aanstep@gmail.com

Представлены результаты исследований методом спектральной эллипсометрии (СЭ) аморфного кремния ( $\alpha$ -Si), сформированного на поверхности монокристаллических подложек (с-Si) низкодозовой и низкоэнергетической имплантацией ионов серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ и плотностью ионного тока в пучке (0.1 – 5) мкА/см<sup>2</sup> в интервале доз (6.24·10<sup>12</sup>-1.3·10<sup>16</sup>) ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре облучаемых подложек. Был обнаружен эффект увеличения скорости генерации дефектов с увеличением плотности ионного тока.

### Введение

Известно, что 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 установлено, 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 его аморфизацией, которая начинается непосредственно с момента начала имплантации. Как было показано ранее на примере наблюдений кремния, имплантированного ионами кобальта и серебра [2, 3], 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 различных плотностях ионного тока.

### Эксперимент

Объектами экспериментов служили монокристаллические (100) пластины кремния, имплантированные ионами серебра с энергией 30 кэВ в интервале доз 6.24·10<sup>12</sup>-1.3·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>. Плотность тока в ионном пучке составляла 0.1-5 мкА/см<sup>2</sup>.

Оптический анализ имплантированных слоев кремния проводился на спектральном эллипсомере «ES-2» (разработка и изготовление ИПЭ РАН) в диапазоне длин волн 380-820 нм. Спектральное разрешение составляло 6 нм, шаг 10 нм, угол падения  $\varphi=70^\circ$ . Для исследования кремния, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ, была выбрана оптическая модель изотропной гетерогенной пленки из смеси кристаллического и аморфного кремния на подложке из кристаллического кремния. Переменными параметрами в рамках данной модели были толщина имплантированного слоя, фактор заполнения аморфного кремния в нем и толщина естественного слоя окисла кремния на поверхности образца. Оптические параметры  $n$  и  $k$  слоя, подвергнутого бомбардировке ионами серебра, вычислялись

в зависимости от содержания аморфной фазы кремния в соответствии с приближением эффективной среды Бруггемана.

Расчетные спектральные зависимости  $\psi_{th}$  и  $\Delta_{th}$ , полученные варьированием толщин имплантированного слоя и оксидной пленки, а также фактора заполнения аморфной фазы, сопоставлялись с экспериментальными спектрами  $\psi_{exp}(\lambda)$  и  $\Delta_{exp}(\lambda)$ . Толщина естественного слоя окисла кремния, как правило, находилась в интервале 2-5 нм.

### 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](http://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.

Совокупные результаты измерений и расчетов для имплантированных кремниевых пластин по данным СЭ в виде зависимости толщины аморфизированного слоя кремния от дозы имплантации ионов <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> и <sup>59</sup>Co<sup>+</sup> при плотности ионного тока 2 мкА/см<sup>2</sup> представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что в интервале доз имплантации от 6.24·10<sup>12</sup> до 6.24·10<sup>13</sup> ион/см<sup>2</sup> происходит постепенное увеличение процентного содержания аморфного кремния в приповерхностном слое толщиной ~23 – 25 нм до состояния его полной аморфизации. При дальнейшем увеличении дозы имплантации толщина слоя, подвергнутого полной аморфизации, увеличивается до ~55 нм при дозе имплантации 6.24·10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>, что достаточно хорошо согласуется с расчетной толщиной имплантированного слоя  $R_p + 2\Delta R_p = 37.6$  нм. Поскольку каждый имплантированный ион Ag<sup>+</sup> в кремнии является независимым центром локального зарождения разрастающейся разупорядоченной области, то, очевидно, что толщина аморфизированного слоя несколько превышает расчетную толщину, определяемую профилем ионов Ag<sup>+</sup>. С помощью символов “звезда” для сравнения приведена аналогичная зависимость



## СОЗДАНИЕ МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА КОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ Si И GeSi С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag

Р.И. Баталов<sup>1)</sup>, Р.М. Баязитов<sup>1)</sup>, В.И. Нуждин<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1)</sup>,  
В.В. Воробьев<sup>2)</sup>, Ю.Н. Осин<sup>2)</sup>, Г.Д. Ивлев<sup>3)</sup>, А.Л. Степанов<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [batalov@kfti.knc.ru](mailto:batalov@kfti.knc.ru)

<sup>2)</sup>Казанский федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

В работе изучено воздействие импульсного лазерного излучения ( $\lambda = 0.694$  мкм) на слои монокристаллического Si, имплантированного ионами  $Ag^+$  либо ионами  $Ge^+$  и  $Ag^+$  для создания кристаллических композитных материалов  $Ag:Si$  и  $Ag:GeSi$  с наночастицами Ag, проявляющих плазмонный эффект. Одновременно с импульсным лазерным отжигом (ИЛО) проводилось зондирование облучаемой зоны по времени с регистрацией оптического отражения  $R(t)$ . Установлено, что ИЛО образца  $Ag:Si$  приводит к образованию расплава на поверхности Si длительностью 90-170 нс, что согласуется с данными компьютерного моделирования. Плавление и кристаллизация имплантированных слоев приводит к образованию наночастиц Ag с размерами 5-10 нм и 40-50 нм. В спектрах  $R(\lambda)$  слоя  $Ag:Si$  после ИЛО наблюдалось ослабление плазмонной полосы наночастиц Ag в Si ( $\lambda \sim 830$  нм). Схожие результаты были получены для слоя  $Ag:GeSi$ .

### Введение

В последние годы заметно вырос интерес к сплавам Ge с Si ( $Ge_{1-x}Si_x$ ) благодаря таким свойствам как переменная ширина запрещенной зоны ( $E_g = 0.67-1.1$  эВ), зависящая от состава  $x$ , высокий коэффициент поглощения в видимой и ближней ИК-областях и повышенная подвижность носителей заряда по сравнению с Si [1]. Эти факторы способствуют активному внедрению сплавов GeSi в технологию изготовления быстроредействующих полевых транзисторов, фотоприемников, излучателей света и других приборов микро- и оптоэлектроники.

Отдельный интерес для практического использования, например, в солнечных элементах и сенсорах, представляют полупроводниковые материалы с наночастицами благородных металлов (Au, Ag, Cu) благодаря проявлению в них эффекта плазмонного резонанса под действием света и, как следствие, генерации локальных электромагнитных полей [2]. Ожидается, что комбинирование Si и сплавов GeSi с плазмонными наночастицами откроет новые возможности в плане создания приборов с повышенной функциональностью.

Ранее нами было показано создание композитных аморфных слоев  $Ag:Si$  и  $Ag:GeSi$  с наночастицами Ag путем высокодозовой ( $D \geq 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантации монокристаллического Si (с-Si) ионами  $Ag^+$  или последовательно ионами  $Ge^+$  и  $Ag^+$  [3]. Однако для ряда практических приложений востребованы материалы с кристаллической структурой матрицы, содержащей металлические наночастицы. Известным способом устранения дефектов имплантации в Si и его кристаллизации является термический отжиг в печи. В работе [4] плазмонный кристаллический материал  $Au:GeSi$  с наночастицами Au был получен геттерированием атомов Au при отжиге с  $T = 700-850^\circ C$ . Ранее нами также проводились эксперименты по термическому отжигу ( $600^\circ C / 30$  мин) слоев  $Ag:Si$ , сформированных имплантацией ионами  $Ag^+$ , при котором наблюдалась структурная модификация пористого Si слоя, сопровож-

дающаяся испарением из него некоторого количества Ag [5].

В настоящей работе впервые исследовались особенности кристаллизации слоев  $Ag:Si$  и  $Ag:GeSi$  при наносекундном ИЛО альтернативно применению термического отжига.

### Эксперимент

Имплантация ионами  $Ge^+$  и  $Ag^+$  в подложку p-Si (111) проводилась при комнатной температуре облучаемых образцов. Образцы  $Ag:Si$  были получены имплантацией с-Si ионами  $Ag^+$  с энергией  $E = 30$  кэВ, дозой  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Образцы  $Ag:GeSi$  получены имплантацией с-Si ионами  $Ge^+$  с энергией  $E = 40$  кэВ, дозой  $D = 1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с последующей имплантацией ионов  $Ag^+$  с вышеуказанными параметрами. Структура имплантированных слоев была аморфной, а их толщина, согласно расчетам, составляла  $\sim 60$  нм [3].

Для кристаллизации аморфизованных слоев применялся ИЛО однократным импульсом (длительностью  $\tau_p = 80$  нс) рубинового лазера ( $\lambda = 0.694$  мкм) на воздухе. Плотность энергии  $W = 1.2$  и  $1.5$  Дж/см<sup>2</sup>, что превышает порог плавления а-Si. В процессе ИЛО проводилось оптическое зондирование на  $\lambda = 1.064$  мкм облучаемой зоны образцов для контроля динамики её отражательной способности  $R(t)$ , что позволяет диагностировать фазовые превращения (аморфное состояние  $\rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  кристалл). Также проводилось компьютерное моделирование нагрева, плавления и кристаллизации Si с учетом оптических параметров имплантированных слоев.

Морфология поверхности имплантированных образцов, их состав и кристалличность изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Спектральные зависимости отражательной способности  $R(\lambda)$  имплантированных и отожженных образцов были измерены в диапазоне  $\lambda = 220-1100$  нм на волноводном спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения излучения и регистрации зеркально-отраженного пучка.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены осциллограммы, характеризующие зависимости  $R(t)$  для слоя Ag:Si при энергиях ИЛО 1.2 и 1.5 Дж/см<sup>2</sup>. Видно, что при указанных значениях  $W$  достигается плавление слоя Ag:Si; длительность фазы расплава ( $\tau_m$ ) с повышением  $W$  возрастает от  $\sim 90$  до 170 нс. Также заметна повышенная отражательная способность аморфного слоя Ag:Si, содержащего кристаллические наночастицы Ag, которая до ИЛО по данным [3] составляла  $R \sim 65\%$ . Возникновение расплава на поверхности образца Ag:Si приводит к росту коэффициента отражения до  $R \sim 70-75\%$  с последующим его спадом до значений  $R \sim 50\%$  и  $\sim 35\%$  для разных  $W$  (рис. 3) в процессе отвердевания слоя жидкой фазы и формирования кристаллического Si. Проведенное компьютерное моделирование нагрева поверхности имплантированного слоя при ИЛО с учетом повышенных (за счет присутствия наночастиц Ag) коэффициентов отражения ( $R \sim 60\%$ ) и поглощения ( $\alpha \sim 10^5$  см<sup>-1</sup>) на длине волны рубинового лазера ( $\lambda = 0.69$  мкм) показало согласие с экспериментом в отношении длительности расплава при условии задания пониженной точки плавления ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ) аморфного слоя a-Si.

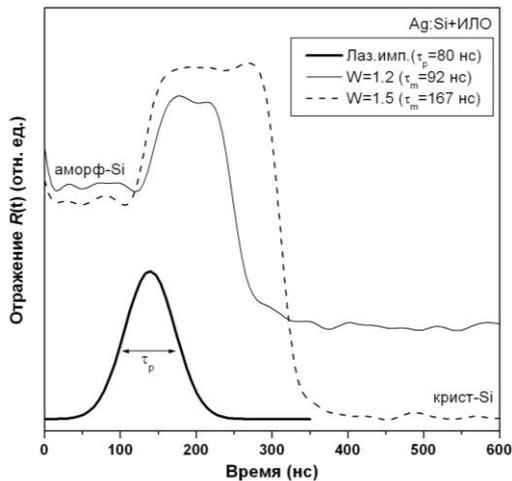


Рис. 1. Осциллограммы отражения  $R(t)$  на  $\lambda = 1.064$  мкм имплантированного слоя Ag:Si ( $30 \text{ кэВ}/1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) в процессе ИЛО с указанной плотностью энергии ( $W$ ). Также приведена форма лазерного импульса

Как следует из СЭМ наблюдений исходный аморфизованный слой Ag:Si имел пористую (ямочную) структуру поверхности [3, 5], обусловленную распылением Si ионами Ag<sup>+</sup> (коэффициент распыления  $Y = 3.3$  ат/ион по данным расчета по программе SRIM) и формированием наночастиц Ag размером 10-20 нм вследствие существенного превышения предела растворимости Ag в Si ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) при ионной имплантации. После ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> границы пор сохранялись вследствие неполного плавления слоя (глубина расплава по данным моделирования  $h \leq 50$  нм). Также наблюдается множество мелких наночастиц Ag с размерами 5-10 нм, образовавшихся на стадии имплантации, прошедших фазу расплава ( $T_{\text{пл}} \sim 500^\circ\text{C}$ ) и сформировавшихся вновь

на стадии отвердевания. При повышении  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2) происходит исчезновение границ пор ( $h \sim 150$  нм), и образование наночастиц Ag с характерными размерами 5-15 нм и 40-50 нм.

Изучение элементного состава слоя Ag:Si после ИЛО при обоих  $W$  не показало существенного изменения концентрации Ag (по сравнению с имплантированным слоем), которая варьировалась в диапазоне 0.65-0.7 ат.% при зондировании слоя толщиной до 2 мкм. Таким образом, быстрая лазерная обработка (по сравнению с термическим отжигом в печи) не приводит к заметному испарению Ag из образца.

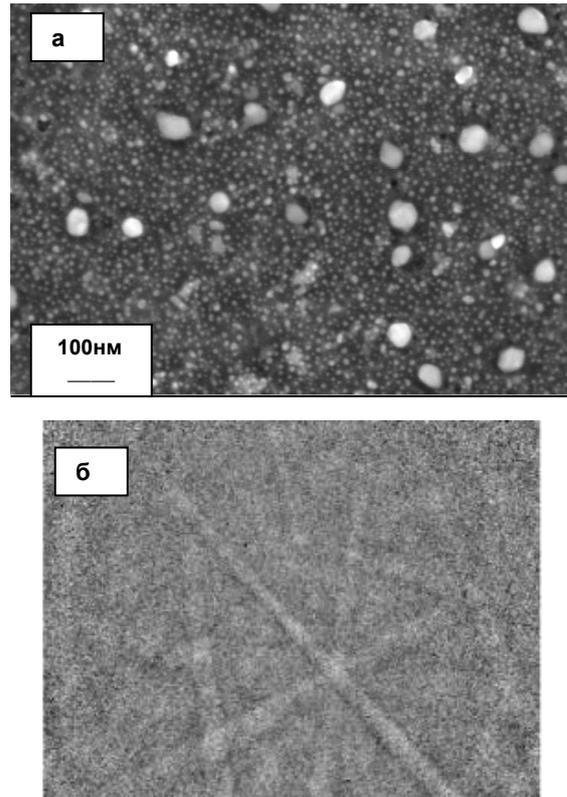


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности слоя Ag:Si после ионной имплантации и ИЛО ( $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>) (а) и его дифракционная картина Кикучи линий (б)

ИЛО слоя при  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> показал размытую картину дифракции, без Кикучи-линий, что говорит о сохранении аморфной фазы Si (a-Si) в слое. При  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается картина с размытыми Кикучи-линиями (рис. 2б), указывающая на частичную кристаллизацию Si, которая может быть связана с высокой отражательной способностью аморфизованного слоя Ag:Si на длине волны рубинового лазера  $R \sim 65\%$  (рис. 3). Повышенное начальное отражение от слоя Ag:Si ведет к меньшей энергии поглощенного в образце лазерного излучения.

На рис. 3 приведены спектры  $R(\lambda)$  для подложки c-Si, а также имплантированного слоя Ag:Si до и после ИЛО. Спектр имплантированного слоя ( $W = 0$ ) характеризуется слабыми полосами в УФ-области от a-Si и интенсивной плазмонной полосой наночастиц Ag в Si при  $\lambda = 835$  нм [3]. ИЛО с

$W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к усилению интенсивности пика с-Si при 276 нм, что свидетельствует о некоторой упорядоченности атомов Si. При этом наблюдается снижение величины R плазмонного пика с 75% до 50%, что связано с модификацией микроструктуры слоя и перераспределением размеров наночастиц Ag в нем. ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к появлению второго пика с-Si при 376 нм, что указывает на частичное восстановление кристаллической структуры Si. Кроме того, наблюдается более низкая величина плазмонного пика R ~ 30% в области 835 нм. Поскольку свет на данной длине волны проникает в с-Si лишь на глубину  $d \sim 15$  мкм ( $\alpha \sim 700$  см<sup>-1</sup>) [6], то пропускание света образцом толщиной 400 мкм можно считать нулевым ( $T = 0$ ). Тогда падение R плазмонного пика может быть обусловлено ростом поглощения и рассеянием света в слое Ag:Si.

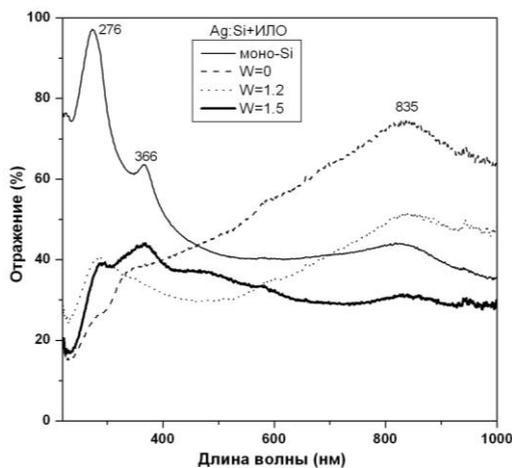


Рис. 3. Спектры  $R(\lambda)$  имплантированного слоя Ag:Si до и после ИЛО с указанной плотностью энергии ( $W$ ). Также приведен спектр отражения для монокристалла с-Si

Воздействие лазерных импульсов на слой Ag:GeSi, полученные последовательной высокодозовой имплантацией с-Si ионами Ge<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup>

привело к схожим результатам, как в плане динамики отражения, микроструктуры слоя, так и его оптических свойств. Различие в длительности расплава, размерах наночастиц и уровне отражения со слоями Ag:Si было минимальным. Это объясняется значительным распылением внедренных в Si ионов Ge<sup>+</sup> в процессе последующей имплантации более тяжелыми ионами Ag<sup>+</sup>; при этом содержание Ge падало почти в 10 раз [3]. Поэтому оставшаяся часть Ge почти не оказала какого-либо существенного влияния на структуру и оптические свойства слоев Ag:GeSi. В дальнейшем требуется оптимизация процесса имплантации с целью минимизации распыления Ge.

### Заключение

Исследовано влияние мощных наносекундных лазерных импульсов на слои Si и GeSi, имплантированные ионами Ag<sup>+</sup>, с целью создания и управления размерами наночастиц Ag, проявляющих плазмонный эффект. Установлен режим ИЛО ( $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>), при котором в кристаллической матрице Si формируются наночастицы Ag с размерами 10-50 нм, обладающие повышенным поглощением и рассеянием света в ближней ИК-области. Методика создания композитных слоев Ag:GeSi должна быть оптимизирована, чтобы понизить эффект распыления атомов Ge.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-12-01176 и гранта БРФФИ № Ф16Р-069.

### Список литературы

1. Paul D.J. // Sem. Sci. Technol. 2004. V.19. P.R75–R108.
2. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters, Berlin: Springer 1995. 432 p.
3. Баталов Р.И., Воробьев В.В., и др. ЖТФ. 2016. V.86. P.104-110.
4. Gaiduk P.I., Larsen A.N. // Phys. Status Solidi A. 2014. V. 211. P.2455–2460.
5. Воробьев В.В., Осин Ю.Н. и др. // Нанотехнологии: Наука и производство. 2015. № 1. С. 42-52.
6. Двуреченский А.В. и др. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982. 208 с.

## FORMATION OF COMPOSITE Si AND GeSi LAYERS WITH Ag NANOPARTICLES BY ION IMPLANTATION AND PULSED LASER ANNEALING

R.I. Batalov<sup>1</sup>), R.M. Bayazitov<sup>1</sup>), V.I. Nuzhdin<sup>1</sup>), V.F. Valeev<sup>1</sup>),  
V.V. Vorob'ev<sup>2</sup>), Yu.N. Osin<sup>2</sup>), G.D. Ivlev<sup>3</sup>), A.L. Stepanov<sup>1,2</sup>)

<sup>1</sup>)Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 420029 Kazan, Russia, batalov@kfti.knc.ru

<sup>2</sup>)Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia

<sup>3</sup>)Belarussian State University, 220030 Minsk, Belarus

In this work the processing by pulsed laser radiation ( $\lambda = 0.694$   $\mu\text{m}$ ) of monocrystalline Si layers implanted either by Ag<sup>+</sup> ions or Ge<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions to produce crystalline composite Ag:Si and Ag:GeSi films possessing nanoparticles with plasmonic effect is studied. Simultaneously with pulsed laser annealing (PLA) the probing of irradiated zone with registration of optical reflectivity  $R(t)$  is carried out. It is established that PLA of Ag:Si sample leads to melting of Si surface with 90-170 ns duration that agrees with computer simulation data. The melting and crystallization of the implanted layers leads to the reformation of Ag nanoparticles with sizes of 5-10 nm and 40-50 nm.  $R(\lambda)$  spectra of Ag:Si layer after PLA showed the reduction of plasmonic band of Ag nanoparticles in Si ( $\lambda = 835$  nm). Similar results were obtained for Ag:GeSi layer.

## МАГНИТНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ РЕПЛИКАЦИЕЙ ПОР В ТРЕКОВОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Д.А. Бизяев<sup>1)</sup>, А.А. Бухараев<sup>1)</sup>, С.А. Бедин<sup>2, 3)</sup>, Д.Л. Загорский<sup>2)</sup>, И.М. Долуденко<sup>2, 4)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского РАН,  
420029 Казань, Россия

<sup>2)</sup>Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com

<sup>3)</sup>Московский педагогический государственный университет,  
119991 Москва, Россия, bserg5@gmail.com

<sup>4)</sup>МИЭМ, Высшая школа экономики, ул. Мясницкая 20, Москва, Россия, doludenko.i@yandex.ru

Одно из применений радиационных технологий - получение трековых мембран - пористых полимерных матриц. Пористая структура таких матриц может направленно изменяться и использоваться для задач т.н. матричного синтеза. В работе методом матричного синтеза на основе полимерной трековой мембраны были получены нанопроволоки из железа и никеля. Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) применялась для визуализации этих проволок, находящихся в ростовой матрице. Исследована зависимость характера МСМ изображения от расположения нанопроволок внутри ростовой матрицы и от ориентации внешнего магнитного поля.

### Введение

Один из видов наноматериалов – нанопроволоки - в последние годы привлекает к себе большое внимание. Интерес к этим объектам обусловлен как физическими эффектами, происходящими в таких 1D - структурах, так и возможностями разнообразных практических применений, - сенсоры, устройства для считывания информации, а также для записи и хранения информации с высокой плотностью [1]. Особое внимание в таких структурах привлекает наличие у них уникальных магнитных свойств.

Перспективным способом получения таких структур является метод матричного (темплатного) синтеза, при котором требуемый материал осаждается в поры матрицы (с заданными параметрами), формируя множество (массивы, ансамбли) нанопроволок (НП) [2-4]. В качестве ростовых матриц в настоящее время применяют пористый оксид алюминия (анодированный алюминий) [5] и полимерные трековые мембраны (ТМ) [6]. Параметры получаемых НП определяют как характеристиками матриц, так и режимом их заполнения, и, следовательно, могут варьироваться в широких пределах [3]. Получаемые структуры (НП как из чистых металлов группы железа, так и их сплавы) изучены во многих работах. Однако работ по исследованию магнитных свойств отдельных НП очень мало. Мало работ и по исследованию влияния параметров матриц на свойства, в том числе магнитные, получаемых ансамблей НП. Изучению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

### Основная часть

В работе в качестве ростовой (темплатной) матрицы использовались трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), толщиной около 10 мкм и с поверхностной плотностью пор порядка  $10^8$  см<sup>-2</sup>, производства ОИЯИ, г. Дубна. Электроосаждение металла в поры такой матрицы велось в стандартной гальванической ячейке. Для получения НП из железа использовались матрицы-мембраны с диаметрами пор 60 и 110

нм, а при получении никелевых НП применялись матрицы с порами 100, 200 и 500 нм. Для получения НП из железа использовался электролит следующего состава: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 120 г/л; H<sub>3</sub>BO<sub>2</sub> – 45 г/л; аскорбиновая кислота – 2 г/л; лаурилсульфат натрия – 0.5 г/л; pH – 2.3; температура электролита 20-25°C. При получении НП из никеля применялся электролит Уоттса, содержащий NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 300 г/л; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 45 г/л; H<sub>3</sub>BO<sub>2</sub> – 38 г/л (температура процесса - 50-60°C). Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при напряжениях на ячейке: 1200 мВ (для Fe-НП) и 1000 мВ (для Ni-НП) [7, 8]. Полученные массивы НП, находящиеся в ростовой полимерной матрице, изучались методами микроскопии.

Предварительная оценка полученных структур проводилась методом оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Основные микроскопические исследования проводились с помощью сканирующих зондовых микроскопов фирмы НТ-МДТ Solver P47 и Smena-A, работающих в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ). В работе использовались коммерческие магнитные кантилеверы марки N18/Co-Cr с покрытием из Co-Cr фирмы (MikroScience). Перед началом экспериментов на поверхности ПЭТФ были сделаны метки методом зондовой литографии для выхода на одно и то же место, поскольку эксперименты проводились ex-situ. Внутри области между метками тем же методом были нанесены разного рода царапины и углубления, хорошо заметные на АСМ изображениях рис. 1 (а, в) поверхности ПЭТФ. Предварительно образец помещался во внешнее магнитное поле +2000 Э, которое было направлено перпендикулярно поверхности образца вдоль осей НП. Затем образец исследовался с помощью МСМ. На полученном МСМ изображении (рис. 1б) видны как намагниченные вверх (белый контраст), так и вниз (черный контраст) НП. Затем образец снимался и помещался во внешнее поле с противоположным направлением -2000 Э. После перемагничивания образец снова исследовался с помощью АСМ-

МСМ - рис. 1 (в, г). На полученном МСМ изображении (рис. 1г) также видны намагниченные вверх и вниз НП.

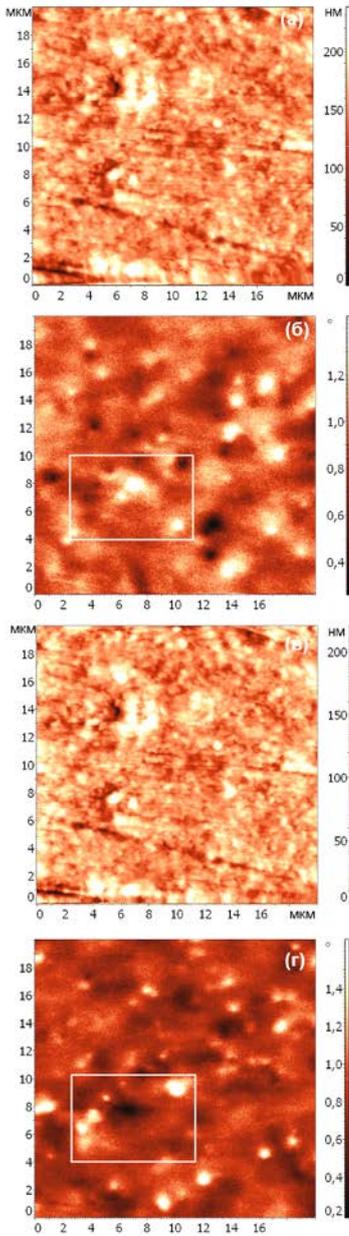


Рис. 1. а – АСМ изображение участка поверхности полимерной матрицы с порами диаметром 110 нм, заполненными железом; б – МСМ изображение того же участка поверхности после магнитного поля +2000 Э, направленного вдоль НП; в – АСМ изображение того же участка поверхности полимерной матрицы; г – МСМ изображение этого же участка поверхности после магнитного поля -2000 Э в том же направлении. Квадратиком выделен участок, на котором произошло перемагничивание всех НП

Несмотря на то, что магнитное поле подавалось вдоль оси легкого намагничивания НП, при МСМ исследовании не удалось детектировать НП, намагниченные только в одном направлении после воздействия внешнего поля. Предположительно, такое поведение связано с возможным

обменным взаимодействием НП между собой. В результате обменного взаимодействия НП стараются противоположно намагнитить друг друга. В магнитном поле они, скорее всего, намагничены в одном направлении. После снятия внешнего поля и сканирования в МСМ микроскопе магнитный зонд, который сканирует поверхность для выхода на одно и то же место, к этому обменному взаимодействию добавляет свое поле и одна из НП, которая находится ближе к поверхности, перемагничивается. Поэтому, как мы предполагаем, на полученных МСМ изображениях имеются противоположно намагниченные НП после прикладываемых внешних магнитных полей.

В пользу того, что НП находятся на разном расстоянии от поверхности, и что во внешнем магнитном поле, направленном вдоль НП, они должны быть намагничены в одном направлении, служит результат, представленный на рис. 2. Можно предположить, что концы НП находятся на разном расстоянии от поверхности полимерной матрицы.

В следующем эксперименте внешнее магнитное величинной 400 Э было приложено во время сканирования. Полученные при этом изображения топографии и МСМ представлены на рис. 2. Как можно заметить, все НП намагничены по полю. Кроме того, некоторые НП имеют более выраженный яркий контраст по сравнению с другими. Можно предположить, что это вызвано тем, что НП, дающие меньший контраст, находятся глубже в полимерной матрице.

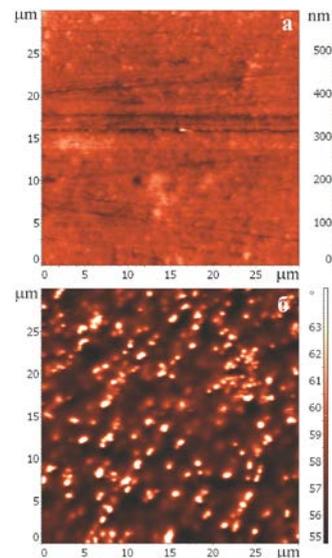


Рис. 2. а – АСМ изображение участка поверхности полимерной матрицы с треками диаметром 110 нм, заполненными железом; (б) – МСМ изображение того же участка поверхности в магнитном поле 400 Э, направленном вдоль оси НП.

При изучении никелевых НП внешнее магнитное поле прикладывалось уже вдоль поверхности матрицы (т.е. перпендикулярно осям НП). Дооснащенные электромагнитом МСМ микроскопы с прикладываемым внешним магнитным полем вдоль поверхности образца позволяли проводить

эксперименты по перемагничиванию НП in-situ. Полученные результаты представлены на рис.3.

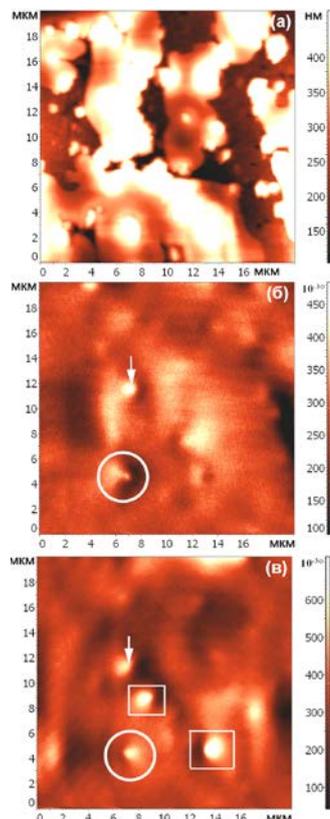


Рис. 3. а - АСМ изображение участка поверхности полимерной матрицы с порами диаметром 500 нм, заполненными никелем и МСМ изображения того же участка поверхности в магнитном поле -400 Э (б) и +400 Э (в), направленном перпендикулярно НП

Анализ представленных МСМ изображений позволяет утверждать, что в полимерной матрице находится ферромагнитное вещество. Кроме того, в противоположных по величине внешних магнитных полях на некоторых НП происходит смена полюсов (на рис. 3 отмечены кругом). Некоторые, ранее не видимые в одном магнитном поле, проявляются в противоположном магнитном поле

(отмечены квадратиком). Встречаются и такие, с которыми ничего не происходит (показаны стрелкой). Данное поведение вероятно связано с тем, что некоторые НП находятся под углом к поверхности. Не исключено, как и в предыдущем случае, их взаимное влияние друг на друга, путем обменного взаимодействия из-за близкого расположения друг к другу.

### Заключение

Таким образом, в работе показано, что метод МСМ позволяет детектировать отдельные магнитные НП в толще полимерной матрице и исследовать процессы их перемагничивания внешним полем. Полученные результаты дают возможность целенаправленно использовать методы радиационной технологии при получении пористых матриц для синтеза магнитных наноструктур. Показана возможность изучения магнитных характеристик композита «металлические НП в полимерной матрице»

### Благодарности

Получение образцов- массивов металлических НП в порах трековых матриц- проведено при поддержке гранта РФФИ 15-08-04949.

### Список литературы

1. Наноматериалы и нанотехнологии. ред. В. Борисенко и Н. Толочко. Минск: БГУ, 2008. 372 с.
2. Давыдов А.Д., Волгин В.М. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 905.
3. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. С. 23.
4. Ziganshina S.A., Chuklanov A.P. et al. // Journal of Surface Investigation. 2016. № 10. С. 942.
5. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 1995. V. 268. P. 1466-1468.
6. Martin C.R. Nanomaterials – A Membrane-Based Approach. Science // Science. 1994. V. 266. P. 961.
7. Bedin S.A., Rybalko O.G. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2010. V. 1. № 4. P. 359.
8. Zagorskiy D.L., Korotkov V.V. et al. // Physics Procedia. 2015. V. 80. P. 144.

## MAGNETIC-FORCE MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF METAL NANOWIRES OBTAINED BY REPLICATION OF PORES OF POLYMER TRACK MEMBRANES

D.A. Bizyaev<sup>1</sup>, A.A. Bukharaev<sup>1</sup>, Sergey Bedin<sup>2, 3</sup>, Dmitry Zagorskiy<sup>2</sup>, Iliia Doludenko<sup>2, 4</sup>

<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute of RAS, 420029 Kazan, Russia, dbiziaev@inbox.ru

<sup>2</sup>Center of Crystallography and Photonics of RAS, 59 Leninsky ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com

<sup>3</sup>Moscow State Pedagogical University, 1/1 Pirogovskaya str, Moscow, Russia, bserg5@gmail.com

<sup>4</sup>High School of Economy, 20 Mjasnitskaya str., Moscow, Russia, doludenko.i@yandex.ru

The obtaining of track membranes is one of the applications of radiation technologies. Porous structure of such membranes could be changed by will and could be used for matrix synthesis. Matrix synthesis based on specially prepared porous matrixes was used in this work for obtaining of nanowires of Iron and Nickel. Magnetic –force microscopy was applied for fro visualization of these nanowires embedded in host matrix. The dependence of magnetic-force images of nanowires position inside matrix and on orientation of external magnetic field was investigated.

## МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТИТАНА И СЕРЕБРА В ПЛЕНОЧНОЙ МАТРИЦЕ ОКСИДА ТИТАНА

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, nick1021075@gmail.com

Рассматривается методика комбинированного магнетронно-лазерного формирования покрытий, представляющих собой массив наноразмерных металлических частиц, распределенных в твердотельной оксидной диэлектрической матрице. На примере частиц Ti и Ag в матрице TiO<sub>2</sub> определены условия реализации методики. Проводится сравнение поглощения и пропускания двух вариантов формирования структуры Ag в TiO<sub>2</sub>. Для одного из вариантов структуры Ag в TiO<sub>2</sub> обнаружена полоса поглощения в видимой области с высокой оптической плотностью, обусловленная поверхностным плазмонным резонансом.

### Введение

Для решения задач тонкопленочной технологии широко используется магнетронное и лазерное осаждение. Каждая из этих технологий обладает свойственными ей отличительными условиями формирования пленочных покрытий. Комбинация магнетронного и лазерного осаждения, т.е. одновременное использование двух плазменных потоков для формирования пленочного покрытия вызывает особый интерес по причине существенного отличия их характеристик. Проведенные к настоящему времени исследования по магнетронно-лазерному осаждению немногочисленные и были связаны с получением нанокристаллических соединений углерода и алмазоподобных пленок, композиционных покрытий на основе металлокерамических структур типа пленок SiC<sub>x</sub>, TiC [1-4].

Магнетронно-лазерное осаждение дает возможность осуществить такие процессы, как формирование диэлектрических пленок, создаваемых магнетронным распылением, с включением в них наноразмерной металлической фазы эрозионного лазерного потока. Подобные структуры находят применение в оптоэлектронике, медицине, экологии и других областях. В частности, система нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub>, формируемая при высокотемпературном распаде пересыщенного твердого раствора SiO<sub>2</sub>:Si, а также нанокристаллы кремния или германия в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiGeO<sub>2</sub> [5]. Особый интерес представляют наноструктуры на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе наночастиц Ag. Благодаря появлению в них резонансного поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Оптические свойства наночастиц серебра используются для усиления люминесценции и комбинационного рассеяния света, увеличения эффективности солнечных элементов, в разработке медицинских сенсоров и др. Структуры, состоящие из наночастиц Ag в твердотельной матрице, получены в [6, 7]. В [6] структура создавалась путем лазерной эрозии Ag в водный раствор поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. В [7] проводилась высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO<sub>2</sub>. В этих работах обнаружена полоса поглощения, обусловленная ППР.

Для формирования структур типа массив наноразмерных металлических частиц в твердотельной диэлектрической матрице технология комбинированного магнетронно-лазерного осаждения не применялась.

### Экспериментальная установка и методика эксперимента

Структурная схема вакуумной установки комбинированного магнетронно-лазерного нанесения покрытий, а также особенности формирования комбинированной плазмы представлены в [8].

Используя материалы работ [1-4, 8], выбраны параметры проведения процессов магнетронно-лазерного осаждения. Расстояние магнетрон – подложка 70 мм, расстояние лазерная мишень – подложка 40 мм, угол между осями плазменных потоков 25°. Материал подложек – пластины стекла и кремния размером 3x3 см. Ток разряда составлял 0.35–0.4 А при напряжении 390–410 В. Давление аргон-кислородной смеси газов 0.8 Па. Расход кислорода соответствовал магнетронному осаждению TiO<sub>2</sub> и поддерживался оптической системой управления по алгоритму, при котором в процессе осаждения сохранялось заданное постоянное отношение интенсивности спектральной линии кислорода O 777.3 нм к интенсивности спектральной линии титана Ti 506.4 нм. Лазерная плазма формировалась двухимпульсным лазером на АИГ:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 532 нм. Плотность мощности излучения на мишени составляла 2.0–2.5 ГВт/см<sup>2</sup> в двухимпульсном режиме с частотой 2 Гц и задержкой импульсов 0.2 мкс. С целью равномерной эрозии мишени проводилось сканирование лазерного луча по ее поверхности.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Для указанных выше параметров проведены процессы магнетронно-лазерного осаждения покрытий Ti в TiO<sub>2</sub> и Ag в TiO<sub>2</sub>, а также в отдельности магнетронным и лазерным осаждением TiO<sub>2</sub>, Ti и Ag. Оптические характеристики пленок определялись с помощью спектрофотометрии. Характеристики пленки TiO<sub>2</sub> соответствуют их типичным значениям. По интерференционной структуре отражения и пропускания определена толщина

пленки, равная 223 нм, показатель преломления пленки и скорость осаждения, равная 8.2 нм/мин.

Для комбинированного покрытия Ti в TiO<sub>2</sub> подобно пленке TiO<sub>2</sub> наблюдается интерференционная структура спектров отражения и пропускания в видимой области, что соответствует достаточно высокой прозрачности покрытия. Величины интегрального для видимой области пропускания и поглощения покрытия Ti в TiO<sub>2</sub>, равные соответственно 67 % и 18 %, ближе к этим характеристикам пленки TiO<sub>2</sub> нежели пленки Ti. Возможной причиной указанной особенности является то, что пленка Ti наносилась в среде аргона, а пленка Ti в TiO<sub>2</sub> в аргон-кислородной среде, что может привести к частичному окислению осаждаемой лазером пленки Ti.

Существенно отличаются оптические свойства покрытия Ag в TiO<sub>2</sub>. На рис. 1 показаны спектры пропускания и поглощения для двух вариантов формирования наночастиц Ag в матрице TiO<sub>2</sub>. Зависимости 1 и 2 соответствуют одновременно магнетронно-лазерному нанесению покрытия Ag в TiO<sub>2</sub>, т.е. равномерному распределению осаждаемых частиц Ag по толщине TiO<sub>2</sub>. Время осаждения 27 мин. Зависимости 3 и 4 получены путем последовательного магнетронного осаждения TiO<sub>2</sub>, лазерного осаждения Ag и магнетронного осаждения TiO<sub>2</sub> (в дальнейшем структура TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>). Параметры процесса осаждения в обоих случаях были одинаковы. Время осаждения каждого из слоев TiO<sub>2</sub> 13.5 мин, слоя Ag 27 мин.

В отличие от структуры TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> для покрытия Ag в TiO<sub>2</sub> в области 400 – 500 нм наблюдается значительное поглощение и весьма низкое пропускание. Данная особенность вероятнее всего обусловлена ППР. Максимальная оптическая плотность покрытия составляет около двух в диапазоне 430 – 440 нм. Измерение оптических характеристик в течение 4 месяцев показало их стабильность. Используя результаты [9], где предложена зависимость положения максимума поглощения от диаметра частиц серебра, можно оценить характерный размер частиц в покрытии Ag в TiO<sub>2</sub>. В нашем случае этот размер около 50 нм.

Для покрытия Ti в TiO<sub>2</sub> с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии определен преобладающий размер частиц Ti, лежащий в интервале 50–150 нм.

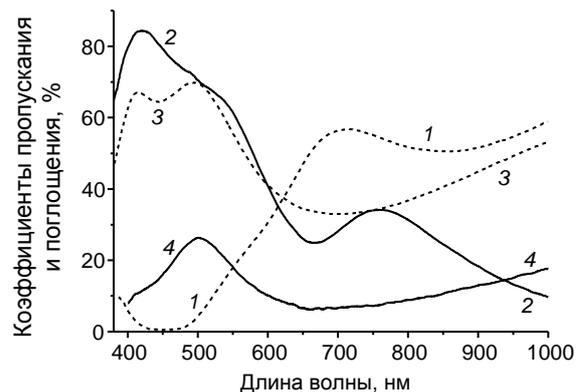


Рис. 1. Зависимости коэффициентов пропускания (1) и поглощения (2) от длины волны для структур Ag в TiO<sub>2</sub>, пропускания (3) и поглощения (4) для структуры TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, нанесенной на стекло

### Заключение

Комбинированный магнетронно-лазерный плазменный поток позволяет формировать покрытия, представляющие собой распределенный по толщине диэлектрической оксидной матрицы массив наноразмерных металлических частиц со стабильными оптическими характеристиками. На примере частиц Ti и Ag в матрице TiO<sub>2</sub> определены условия реализации методики. Для структуры Ag в TiO<sub>2</sub> обнаружена полоса поглощения в видимой области, обусловленная поверхностным плазмонным резонансом.

### Список литературы

1. Krzanowski J.E., Nainaparampil J.J., Phani A.R. // J. of Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. № 6. P. 1829-1836.
2. Jelinek M, Kocourek T., Zemek J. // Applied Physics A. 2008. V. 93. № 3. P. 633-637.
3. Jelinek M, Kocourek T., Kadlec Ja, Zemek J. Hybrid. // Laser Physics. 2009. V. 19. № 2. P. 149–153.
4. Voevodin A.A., Capano M.A., Safriet A.J., Donley M.S. // Applied Physics Letters. 1996. V. 69. № 2. P. 188-190.
5. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Нижний Новгород, 2006. 83 с.
6. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Шиман Д.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. № 5. С. 732-736.
7. Попок N.V., Stepanov A.L., Odzhaev V.B. // J. Appl. Spectroscopy. 2005. V. 72. P. 229.
8. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Прокопчик К.Ю. // ИФЖ. 2016. Т. 89. № 5. С. 1281-1287.
9. Крутяков А.Ю., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.

## MAGNETRON-LASER DEPOSITION OF TITANIUM AND SILVER NANOPARTICLES IN FILM DIE OF TITANIUM OXIDE

A.P. Burmakou, V.N. Kuleshov, A.V. Stolyarov  
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus,  
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, nick1021075@gmail.com

The technique of the combined magnetron-laser deposition of coatings is considered. The coatings contain the array of metal nanoparticles distributed in the solid-state oxide dielectric die. The conditions of the technique realization were determined for Ti and Ag particles in TiO<sub>2</sub> die. Absorption and transmittance were compared for two variants of Ag in TiO<sub>2</sub> structure. The absorption band was found in the visible spectrum for one variant of Ag in TiO<sub>2</sub> structure. The surface plasmon resonance caused the high optical density in the absorption band.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ НА СТРУКТУРУ И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ TiN, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий  
 Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
 ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, [strelnitskij@kipt.kharkov.ua](mailto:strelnitskij@kipt.kharkov.ua)

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке с амплитудой 1,5 кВ на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Установлено, что изменение частоты подачи импульсов в интервале от 2.5 до 12 кГц и длительности импульсов от 6 до 20 мкс не приводит к существенным изменениям элементного состава, микроструктуры, фазового состава и преимущественной ориентации в покрытиях TiN. Уровень сжимающих остаточных напряжений и размер кристаллитов в покрытиях немонотонно изменяются в пределах 8.5-10.5 ГПа и 6-9 нм, соответственно, в зависимости от соотношения между длительностью импульсов и их периодом. Максимальные напряжения и минимальные размеры кристаллитов наблюдаются в покрытиях, осажденных в условиях, когда время действия высоковольтного потенциала составляет 5-7% от общего времени осаждения.

### Введение

Процесс вакуумно-дугового осаждения широко используется для реактивного осаждения износостойких нитридных покрытий на поверхность инструмента и деталей машин. Плазма, генерируемая катодной дугой, является высокоионизированной и содержит высокую концентрацию металлических ионов, энергия которых может контролироваться путем приложения потенциала смещения к подложке. Для повышения качества и адгезии к подложке нанесенных покрытий в последнее время используют подход, сочетающий процессы осаждения и имплантации. При таком подходе осаждение происходит в условиях интенсивной ионной бомбардировки, которая обеспечивается путем подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения, что позволяет синтезировать покрытия с плотной структурой. Изменение параметров импульсного потенциала дает возможность регулировать уровень остаточных напряжений в покрытиях, чрезвычайно высокое значение которых может быть причиной низких эксплуатационных свойств и даже разрушения покрытий [1].

Целью данной работы являлось изучение влияния частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.

### Методика эксперимента

Покрытия TiN осаждались вакуумно-дуговым способом с использованием катода из технической чистого титана на модернизированной установке типа «Булат-6», оборудованной прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром плазмы от макрочастиц [2]. Осаждение проводилось при токе дуги 100 А в условиях подачи отрицательного высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложки из полированной нержавеющей стали 12X17 размером 20×17×2 мм. Все эксперименты осуществлялись при амплитуде импульсного потенциала – 1.5 кВ и различных значениях

частоты повторения ( $f$ ) и длительности ( $\tau$ ) импульсов, которые изменялись в интервалах 2,5-12 кГц и 6-20 мкс, соответственно. В промежутках между импульсами подложка находилась при самосогласованном «плавающим» потенциале – (3-20) В. Осаждение покрытий проводилось при давлении 0,04 Па в среде азота, который подавался в вакуумную камеру через катодный узел. Время осаждения покрытий TiN составляло 30 минут.

Исследование элементного состава и структуры поперечных изломов покрытий осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-7000F, оснащенном приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Изучение фазового состава, текстуры, субструктуры и напряжений в покрытиях проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Philips PW 3710 в излучении Cu-K $\alpha$  с использованием съемок в  $\theta$ - $2\theta$  и скользящей геометрии. Размер областей ( $L$ ) когерентного рассеяния (ОКР) в покрытиях рассчитывался из соотношения Шеррера по уширению пиков (220) на  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммах. Уровень остаточных напряжений ( $\sigma$ ) определялся методом рентгеновской тензометрии с использованием  $\sin^2\psi$  способа, модифицированного для скользящей схемы дифракции рентгеновских лучей.

### Результаты и их обсуждение

Согласно данным электронной микроскопии толщина всех покрытий, осажденных при разных значениях частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке, составляет около 2.5 мкм, т.е. скорость осаждения покрытий не зависит от параметров потенциала смещения. Все покрытия имеют насыщенный золотой цвет, блестящую поверхность и сходную микроструктуру. Электронно-микроскопическое изображение поперечного излома одного из покрытий приведено на рис. 1. Видно, что покрытие является однородным по толщине с гладкой поверхностью и незначитель-

ным количеством дефектов в виде капель, что свидетельствует о хорошей фильтрации вакуумно-дуговой плазмы от макрочастиц. Структура излома плотная столбчатая, что соответствует Зоне 2 на структурной диаграмме Андерса [3]. Средняя ширина столбцов около 100 нм. Покрытие содержит 49 ат.% титана и 51 ат.% азота, что соответствует стехиометрическому составу мононитрида TiN. Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что единственной фазой, которая формируется в покрытиях, является TiN с кубической структурой типа NaCl.

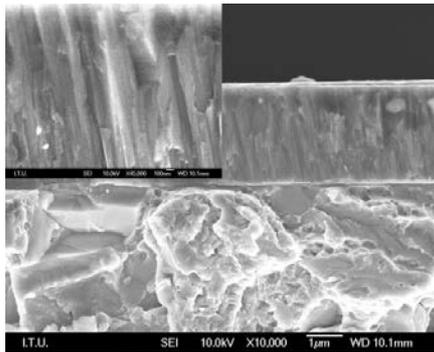


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного излома покрытия TiN ( $f = 12$  кГц,  $\tau = 6$  мкс)

На рисунках 2 и 3 показаны  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммы покрытий, осажденных при различных параметрах импульсного потенциала смещения. На всех дифрактограммах присутствуют слабые линии стальной подложки и очень интенсивная линия покрытия (220) TiN. Остальные линии TiN не выявляются что связано с формированием в покрытиях сильной текстуры аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия. Кривая качения отражения (220) свидетельствует, что угол рассеяния текстуры составляет около 10 градусов.

При изменении параметров импульсного потенциала смещения общий вид дифрактограмм покрытий сохраняется, но характеристики дифракционной линии (220) TiN изменяются. Так при фиксированной частоте повторения импульсов 12 кГц с ростом длительности импульса от 6 до 20 мкс интенсивность линии (220) в максимуме увеличивается, полуширина уменьшается, а положение максимума смещается в сторону больших углов (см. рис. 2). Как показали результаты обработки дифрактограмм в стандартной и скользящей схемах дифракции, такие изменения обусловлены ростом размера ОКР в покрытиях от 6.3 до 8.5 нм и снижением уровня сжимающих остаточных напряжений от 9.6 до 8.4 ГПа.

Изменение частоты повторения импульсов потенциала тоже оказывает влияние на структурные характеристики покрытий, что находит свое отражение на дифрактограммах (см. рис. 3). При фиксированной длительности импульса 6 мкс увеличение частоты от 2.5 до 12 кГц приводит к снижению размера ОКР в покрытиях от 8.9 до 6.3 нм. Уровень остаточных напряжений изменяется немонотонно: сначала увеличивается с 8.6 до 10.7 ГПа, а затем уменьшается до 9.6 ГПа.

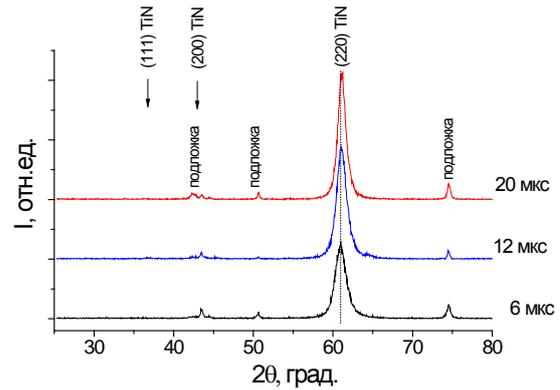


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий, полученных при разной длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке ( $f = 12$  кГц)

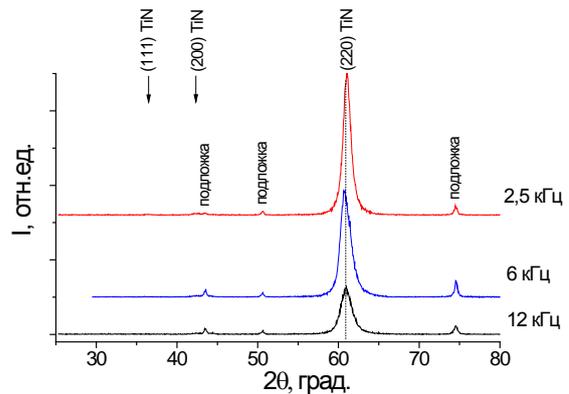


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий, полученных при разной частоте повторения импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке ( $\tau = 6$  мкс)

Анализ полученных результатов показал, что при фиксированном значении амплитуды высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке ключевым параметром, который определяет размер ОКР и уровень сжимающих напряжений в покрытиях TiN, является параметр численно равный произведению  $f \cdot \tau \cdot 100\%$ , который показывает процентное соотношение между длительностью импульсов и их периодом, т.е. процент, который составляет время действия высоковольтного потенциала от общего времени осаждения. На рис. 4а показана зависимость уровня сжимающих напряжений в покрытиях от этого параметра. Видно, что с ростом времени действия импульсов от 1 до 25% уровень напряжений изменяется немонотонно. Сначала напряжения резко растут от 8.5 ГПа до 10.5 ГПа, а затем постепенно уменьшаются до прежнего уровня. Максимум зависимости наблюдается при значении параметра близком к 5%. Размер ОКР в покрытиях с ростом параметра тоже меняется немонотонно, но в отличие от напряжений зависимость для ОКР, приведенная на рис. 4б, имеет минимум.

Хорошо известно, что потенциал, подаваемый на подложку, влияет на энергию частиц плазмы и играет роль ускоряющего потенциала. С его увеличением возрастает энергия бомбардирующих ионов, которые участвуют в структурных преоб-

разованиях поверхности растущей пленки. Зависимость напряжений от величины потенциала имеет максимум и хорошо описывается теоретическими моделями на основе модели Дэвиса [4] как для постоянного, так и для импульсного потенциала смещения на подложке при осаждении покрытий TiN [5, 6]. В соответствии с моделью Дэвиса изменение внутренних напряжений в осаждаемых пленках зависит от конкурирующих процессов поверхностной ионной бомбардировки и последующей релаксации структуры.

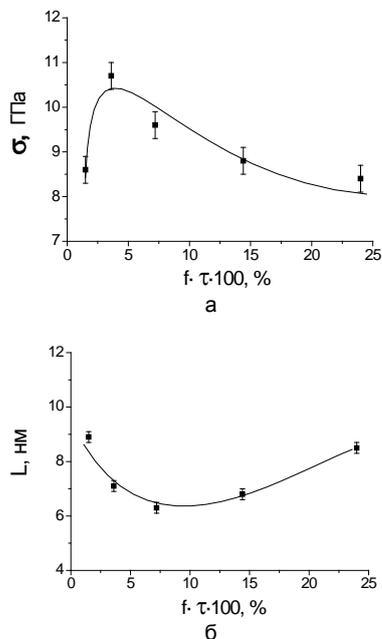


Рис. 4. Влияние процентного соотношения между длительностью импульсов и их периодом на уровень остаточных напряжений (а) и размер областей когерентного рассеяния (б) в покрытиях

В наших экспериментах амплитуда импульсного потенциала смещения на подложке была фиксирована. Наблюдаемый ход зависимости напряжений при изменении параметра  $f \cdot \tau \cdot 100\%$  подобен тому, который наблюдают при изменении амплитуды. Это происходит, поскольку увеличение параметра  $f \cdot \tau \cdot 100\%$  при постоянной амплитуде потенциала смещения приводит к росту мощности, подводимой бомбардирующими иона-

ми, что, по-видимому, эквивалентно изменению амплитуды осаждаемых ионов, поскольку в обоих случаях изменяется подводимая к подложке мощность.

### Заключение

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке амплитудой 1.5 кВ на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.

Установлено, что изменение частоты подачи импульсов в интервале от 2.5 до 12 кГц и их длительности от 6 до 20 мкс не приводит к существенным изменениям элементного состава, микроструктуры, фазового состава и преимущественной ориентации в покрытиях TiN. Единственной фазой в покрытиях является нитрид TiN с кубической структурой типа NaCl с сильной текстурой аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности. Покрытия имеют стехиометрический состав и плотную столбчатую микроструктуру.

В зависимости от соотношения между длительностью импульсов и их периодом уровень сжимающих остаточных напряжений и размер областей когерентного рассеяния в покрытиях немонотонно изменяются в пределах 8 - 11 ГПа и 6 - 9 нм, соответственно. Максимальные напряжения и минимальные значения ОКР наблюдаются в покрытиях, осажденных в условиях, когда время действия высоковольтного потенциала составляет 5-7% от общего времени осаждения.

### Список литературы

1. Anders A. Cathodic Arcs. New York: Springer Inc., 2008. 540 p.
2. Vasylyev V.V., Luchaninov A.A., Strel'nitskij V.E. // Вопросы атомной науки и техники. 2014. № 1. С. 97-100.
3. Anders A. // Thin Solid Films. 2010. V. 518, P.4087-4090.
4. Davis C. A. // Thin Solid Films. 1993. V. 226. P. 30-34.
5. Akkaya S., Vasylyev V., Reshetnyak E. et al // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 236. P. 332 - 340.
6. Kalinichenko A., Kozionov S., Perepelkin S., Strel'nitskij V. // East European Journal of Physics. 2014. V. 1, No.4. P. 58-64.

## INFLUENCE OF HIGH-VOLTAGE PULSE BIAS POTENTIAL PARAMETERS ON THE STRUCTURE AND STRESS OF TIN COATINGS DEPOSITED FROM FILTERED CATHODIC-ARC PLASMA

V.V. Vasylyev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij  
National Science Centre "Kharkov Institute of Physics & Technology"  
1 Akademicheskaya str., 61108 Kharkov, Ukraine, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis were used to study the effect of repetition frequency and pulse duration of a high-voltage pulsed substrate bias potential of 1.5 kV amplitude on the structure and stress state of TiN coatings deposited from a filtered vacuum arc plasma. It was found that variation of the repetition frequency of pulses in the range of 2.5 to 12 kHz and the pulse duration from 6 to 20  $\mu$ s does not cause the significant changes in composition, microstructure, phase composition, and preferential orientation of TiN coatings. The only phase in the coatings is TiN nitride with a cubic structure of the NaCl type with a strong axial-type texture with an axis [110] in the direction of the normal to the surface. The coatings have an almost stoichiometric composition (49 at.% Ti and 51 at.% N) and a dense columnar microstructure. The level of residual compressive stresses and the size of crystallites in coatings vary non-monotonically within the ranges of 8.5-10.5 GPa and 6-9 nm, respectively, depending on the duty cycle of the pulses. The maximum stress value and minimum size of crystallites are observed in coatings deposited under condition the duty cycle equals to 5-7%.

## ЛАЗЕРНОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГКР-АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКЕ

В.К. Гончаров<sup>1)</sup>, К.В. Козадаев<sup>2)</sup>, Е.П. Микитчук<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kozadaeff@mail.ru

Предложен метод формирования ГКР-активных субстратов в виде наночастиц серебра, нанесенных на поверхность лабораторного стекла. Для получения наночастиц серебра применяется метод атмосферного лазерного осаждения (АЛО).

### Введение

В настоящее время эффект ГКР (гигантского комбинационного рассеяния) используется для достижения сверхвысокой чувствительности спектральных методов анализа состава вещества [1]. Благодаря этому эффекту, применяя макроскопические спектральные методики, можно регистрировать сигнал от одиночных микро- и даже нанообъектов [2, 3]. Применение методов ГКР-спектроскопии на практике требует изготовления специальных сред, содержащих активные низкочастотные структуры, которые позволяют увеличить сигнал комбинационного рассеяния определенных молекул в миллионы раз. Такие среды называют ГКР-активными субстратами, а разработка технологий их производства относится к актуальным задачам современного материаловедения [1].

Одной из наиболее удобных в использовании разновидностей ГКР-активного субстрата, обладающего хорошей воспроизводимостью результатов и длительным сроком хранения, являются функциональные материалы, поверхностно модифицированные наноструктурами металлов. Например, это могут быть различные материалы, обладающие развитым поверхностным рельефом, где слой металлических наноструктур формируется химическим методом иммерсионного осаждения металла из раствора непосредственно на мезопористые подложки. Применение таких субстратов позволяет достичь фактора усиления сигнала КР до  $2 \cdot 10^8$  [1].

Синтез ГКР-активных наноструктур также возможен на основе физических методов, которые хоть и несколько уступают в производительности химическим аналогам, но при этом характеризуются гораздо большей универсальностью по отношению к исходным материалам для синтеза. Как пример, можно привести метод атмосферного лазерного осаждения (АЛО) наноструктур благородных металлов, позволяющий применять для модификации твердых и жидких сред наноструктуры ряда благородных металлов (Ag, Au, Pt, Pd и т.д.) [4]. Цель настоящей работы – получение образцов лабораторного стекла, поверхностно модифицированного наночастицами серебра на основе метода АЛО, для использования в качестве эффективных ГКР-активных субстратов.

### Основная часть

Формирование наноструктур серебра на поверхности образцов лабораторного стекла проводилось с помощью метода АЛО наночастиц из абляционных факелов металлов. Для практической реализации описанного метода разработан специализированный экспериментальный модуль, позволяющий в автоматизированном режиме формировать на поверхности подложки двумерные массивы каплевидных наночастиц благородных металлов с контролируемым уровнем плотности заполнения подложки наноструктурой [5]. Требуемая плотность наночастиц достигается многократным воздействием плазменных потоков на модифицируемую поверхность, что, в свою очередь, обеспечивается растровой двухмерной схемой сканирования поверхности распыляемой металлической мишени пятном фокусировки последовательно воздействующих лазерных импульсов. Для обеспечения воспроизводимости получаемых результатов процесс осаждения полностью автоматизирован, определены требования к качеству поверхностей мишеней и обрабатываемых образцов.

Перед началом работы экспериментального модуля с помощью специального программного обеспечения задают технические характеристики процесса напыления и желаемый параметр режима напыления (степень перекрытия пятен фокусировки последовательно идущих импульсов). После запуска процесса лазерная система начинает функционировать в режиме генерации последовательности импульсов с постоянной частотой их следования, а система управления питанием шаговых двигателей начинает выполнять сгенерированную последовательность машинных команд, обеспечивающих следование желаемому режиму двухмерного сканирования мишени пятном фокусировки (что задает режим осаждения). При этом в результате действия каждого лазерного импульса на поверхность мишени формируется абляционный факел, конденсация которого приводит к формированию потока наночастиц жидко-капельной фазы материала мишени. Осаждение этих наночастиц на плоскую поверхность твердого материала (например, стекла или кремния) приводит к формированию двухмерного массива каплевидных наноструктур материала мишени. Размер зоны и плотность заполнения поверхности подложки наночастицами определяет-

ся количеством лазерных импульсов и степенью перекрытия пятен фокусировки последовательно идущих импульсов.

На рисунке 1 показаны результаты исследования с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) типичных формируемых поверхностных наноструктур при следующих параметрах их синтеза: количество воздействующих лазерных импульсов 600, степень перекрытия пятен фокусировки последовательно идущих импульсов 30%, плотность мощности лазерного излучения 0.1 ГВт/см<sup>2</sup>, размеры подложки 15x15 мм.

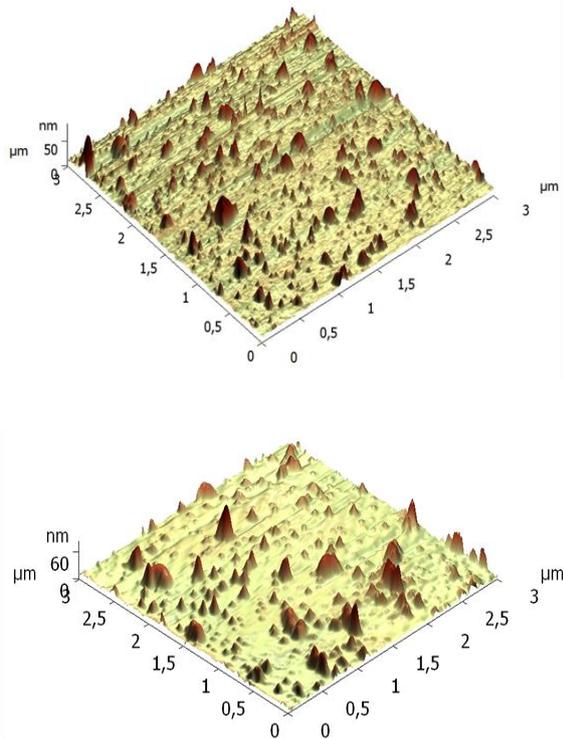


Рис. 1. Результаты АСМ-исследования поверхностных наноструктур серебра на поверхности лабораторного стекла

Визуализированные структуры представляют собой поверхностные двумерные массивы округлых наночастиц серебра с характерными размерами 30-70 нм, при среднем уровне заполнения подложки наноструктурой ~40%. Результаты исследования элементного состава таких структур для сопоставимых условий их синтеза неоднократно приводились авторами ранее [6]. Они показывают, что визуализированные наночастицы химически однородны и полностью состоят из материала мишени. Химическая частота таких наночастиц определяется двумя факторами: процесс каплеобразования проходит в атмосфере абляционного факела, который выталкивает за счет избыточного внутреннего давления атмосферные газы из области конденсации, и в качестве материала мишени применяется химически инертный благородный металл.

В настоящей работе предел детектирования анализируемого вещества (в его роли выступал

органический краситель родамин 6Ж – R6G) определялся путем нанесения микрокапель (~2 мкл) низкоконцентрированных (от 10<sup>-4</sup> М до 10<sup>-12</sup> М) водных растворов этого красителя на поверхность экспериментальных образцов лабораторного стекла, модифицированных наноструктурами серебра в соответствии с изложенной выше процедурой. Далее вода с поверхности субстрата выпаривалась и формировалась пригодная для дальнейшего исследования пленка R6G, спектр ГРП которой регистрировался в автоматическом режиме установкой Nanofinder TII (погрешность определения частот в наблюдаемых спектрах ГРП не превышала 1 см<sup>-1</sup>). Для полученных образцов минимальная регистрируемая концентрация R6G составила 10<sup>-9</sup> М. Как видно на рисунке 2, вплоть до этого уровня концентрации в спектрах присутствуют линии R6G, при дальнейшем уменьшении концентрации наблюдался только фоновый сигнал.

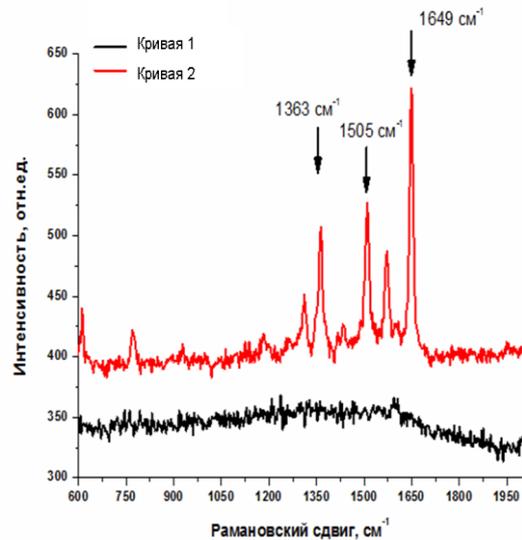


Рис. 2. ГРП-спектры для различных концентраций аналита: кривая 1 – 10<sup>-9</sup> М, кривая 2 – 10<sup>-10</sup> М

Для расчета фактора усиления КР сигнала, обусловленного эффектом ГРП, применялась методика, подробно изложенная в [6], которая опирается на известные значения сечений флуоресценции ( $\sigma_F$ ) и комбинационного рассеяния ( $\sigma_{RS}$ ) для R6G. Сечение  $\sigma_{SERS}$  в данном случае определяется на основе сравнения интенсивностей сигнала характеристических линий ГРП и сигнала флуоресценции на частотах этих линий. Постулируется, что при отсутствии нелинейных эффектов для одинаковых условий возбуждения флуоресценции и ГРП по соотношению интенсивностей соответствующих сигналов можно говорить об аналогичном соотношении сечений этих процессов. Для зарегистрированного соотношения амплитуд сигналов флуоресценции и ГРП при прочих равных условиях полученный ГРП-субстрат должен обладать коэффициентом усиления спектрального сигнала ~ 10<sup>9</sup>.

### Заключение

За счет использования ГКР-активных субстратов (специальных сред, способных значительно повышать сечение рассеяния оптического излучения для определенных молекул) можно усилить сигнал комбинационного рассеяния в миллионы и более раз, что позволяет надежно диагностировать сверхмалые количества вещества. Одной из наиболее удобных в применении разновидностей ГКР-активного субстрата, обладающего хорошей воспроизводимостью результатов и длительным сроком хранения, являются функциональные материалы, поверхностно модифицированные наноструктурами металлов. В работе предложен метод формирования таких ГКР-активных субстратов на основе АЛО наночастиц благородных металлов. В числе преимуществ предлагаемого метода: для формирования ГКР-активного субстрата можно варьировать как материал подложки (кремний, стекло, керамика, металлы и т. д.), так и материал наноструктуры, причем на одну

подложку можно осадить нанообъекты различных металлов. Экспериментальные образцы ГКР-субстратов с наночастицами серебра продемонстрировали уровень фактора усиления  $EF_{\text{SERS}} \sim 10^9$  и минимальную регистрируемую концентрацию R6G ( $10^{-9}$  М). По эффективности полученные образцы соответствует лучшим известным аналогам ГКР-субстратов, но гораздо проще их в изготовлении.

### Список литературы

1. Baia M., Astilian S., Liescu T. Raman and SERS Investigations of Pharmaceuticals. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008. 210 p.
2. Nie S., Emory S.R. // Science. 1997. V. 275. P.1102.
3. Scaffidi J.P. // Analit. Bioanalit. Chem. 2009. V. 393. P. 1135.
4. Козадаев К.В. // ИФЖ. 2014. № 3. С. 682.
5. Козадаев К.В. // ПТЭ. 2016. № 6. С. 95.
6. Козадаев К.В., Леончик С.В., Новиков А.Г., Зинчук О.В., Баран Л.В. // ЖПС. 2016. № 5. С. 737.

## LASER-INDUCED FORMATION OF SERS-ACTIVE SILVER NANOPARTICLES ON THE GLASS SUBSTRATE

V.K. Goncharov<sup>1)</sup>, K.V. Kozadayev<sup>2)</sup>, E.P. Mikitchuk<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, kozadaeff@mail.ru

The formation method for SERS-active substrate in the form of silver nanoparticles deposited on the surface of laboratory glass is proposed. Atmospheric laser deposition is used for synthesis of silver nanoparticles.

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Д.Л. Загорский<sup>1)</sup>, К.В. Фролов<sup>1)</sup>, В.В. Артемов<sup>1)</sup>, С.А. Бедин<sup>1, 2)</sup>,  
М.А. Чуев<sup>3)</sup>, А.А. Ломов<sup>3)</sup>, И.М. Долуденко<sup>1, 4)</sup>

<sup>1)</sup>Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова,  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com

<sup>2)</sup>Московский педагогический государственный университет,  
ул. М. Пироговская 1/1, 119991 Москва, Россия, bserg5@gmail.com

<sup>3)</sup>Физико-технологический институт РАН,  
Нахимовский пр. 36/1, Москва, Россия, chuev@ftian.ru

<sup>4)</sup>МИЭМ, Высшая школа экономики, ул. Мясницкая 20, Москва, Россия, doludenko.i@yandex.ru

В работе получены и исследованы массивы НП из железо-кобальтовых и железо-никелевых сплавов. Микроскопические исследования показали неравномерное распределение элементов (в микрометровом масштабе). Показано, что элементный состав изменяется по длине нанопроволоки. Рассмотрены особенности электроосаждения и возможность т.н. «аномального электроосаждения». Мессбауэровские измерения позволили оценить внутрикристаллические поля, зависимость спектров от диаметров пор и сделать вывод о двухфазном составе железо-никелевых НП. Показано, что никельсодержащие НП обычно являются магнитомягкими, а кобальтсодержащие НП – магнитожесткими. Магнитные измерения показали высокую анизотропию полученных массивов НП. Также показано, что даже железо-никелевые НП с малым диаметром могут иметь достаточно выраженные магнитожесткие свойства (высокая коэрцитивная сила).

### Введение

Настоящая работа посвящена получению различных типов нанопроволок из металлов группы железа. Рассматриваемые в работе нанопроволоки представляют из себя массив (ансамбль, лес) из огромного числа отдельных «столбиков». Параметры такой системы определяются особенностями ее синтеза и обычно характеризуются следующими величинами: длина отдельных «проволок» 2-15 мкм, диаметр - от 30 нм до 2-5 мкм, поверхностная плотность -  $10^6$  -  $10^8$  единиц на  $\text{см}^2$ . Так, высокая площадь поверхности делает возможным их использование в качестве охладителей или катализаторов [1, 2]. Малый радиус кривизны делает возможным их использование для эмиссии электронов (холодный катод) [3], ионов – например, молекул в масс-спектрометре [4, 5] и использовать их для усиления оптического сигнала.

Группа материалов для приготовления магнитных НП - металлы группы железа: кобальт, никель и само железо. Известно, что сплавление этих металлов в различных соотношениях позволяет варьировать магнитные свойства. Способ получения таких структур был отработан еще в начале 90-х годов прошлого века [6]. В серии работ был предложен метод т.н. «матричного синтеза» на основе пористых матриц. В качестве матриц использовалась полимерная трековая мембрана. Впоследствии появились и матрицы других типов - например, пористый оксид алюминия [7], но трековые мембраны по-прежнему используются в матричном синтезе [8, 9]. К их преимуществам следует отнести дешевизну, высокую повторяемость результатов синтеза, возможность варьировать геометрические параметры поровой структуры. Особенности процессов электроосаждения металлов группы железа даны в предыдущих работах авторов [10, 11], а Мессбауэровские спектры НП из железа даны в [12].

### Основная часть

Синтез массивов нанопроволок проводился на «промышленных» трековых мембранах (производство ОИЯИ (г. Дубна); материал-пленка ПЭТФ, толщина – около 10 мкм, диаметр пор (заявленный) – от 30 нм до 200 нм, плотность пор порядка  $10^8$  пор на  $\text{см}^2$ ). Электроосаждение сплава железо-никель проводили из двух типов электролитов: №1 - с малым содержанием железа  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 40 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 1 г/л; №2 - с большим содержанием солей железа  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 40 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16 г/л. Были получены также массивы из железо-кобальтовых НП - для этого использовался хлоридно-сульфатный электролит с соотношением компонентов  $\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 0.54 : 0.18$  моль/л. На рис.1 приведены полученные кривые.

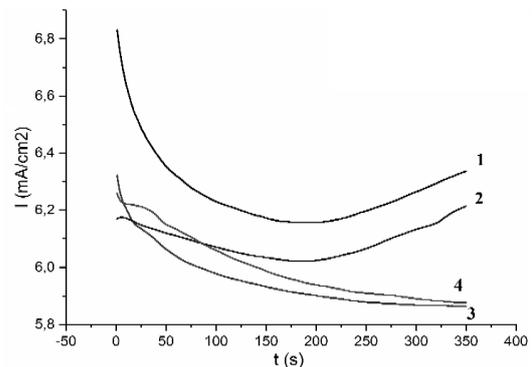


Рис. 1. Электроосаждение железо-никелевого сплава из различных электролитов (кривые 1 и 3 – для электролита № 2; 2, 4 – для электролита №1 при напряжении 1.5 В для НП диаметром 60 нм (1, 2) и 80 нм (3, 4)

Была оценена скорость роста проволок в матрице и ее зависимость от условий роста.

Исследования структуры проводились на СЭМ QUANTA 200 3D а также на ПЭМ FEI Osiris. Результаты для Fe-Ni НП представлены на рис. 2 и 3.

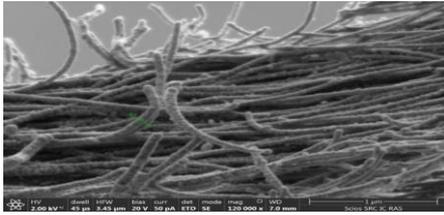


Рис. 2. СЭМ проволоки FeNi диаметром 60 нм

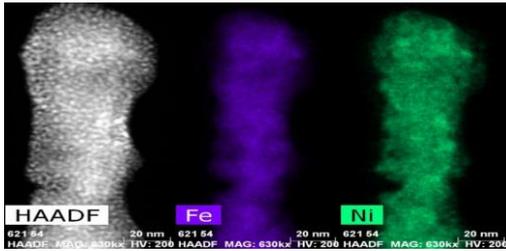
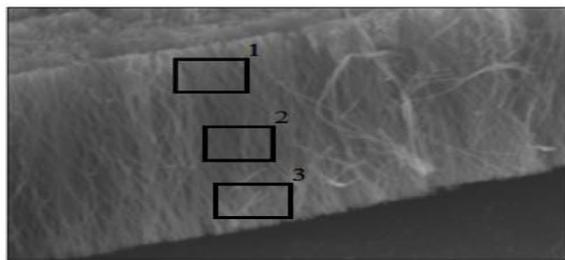


Рис. 3. ПЭМ: Карты распределения элементов НП диаметром 60 нм

Полученные результаты демонстрируют некоторый разброс НП по диаметрам и заметное отличие этих диаметров от заявленного диаметра пор. НП имеют мелкозернистую кристаллическую структуру. Элементный анализ показал, что НП содержат железо – 56% и никель – 44%, а на поверхности проволоки присутствует небольшое количество кислорода. Обнаружено, что по длине НП (на «наноуровне») элементный состав меняется, но незначительно. На СЭМ был проведен элементный анализ в разных частях массива - изображение массива и соответствующая таблица элементного состава приведены на рис. 4.



Элемент	Fe, ат%	Ni, ат%	Co, ат%	Cu, ат%
Область 1	49.37	36.68	3.39	10.56
Область 2	42.22	36.98	2.86	17.94
Область 3	28.91	26.98	1.98	42.13

Рис. 4. СЭМ-изображения массива Fe-Ni НП (прямоугольниками выделены области анализа); результаты элементного анализа даны в таблице

Анализ полученных результатов показывает достаточную однородность топографии проволок в массив. Видно также, что элементный состав уже заметно меняется вдоль НП на длине 6-8 мкм (на «микроуровне»). Изменение соотношения основных элементов- железа и никеля- (Fe/Ni) по мере роста заметно увеличивается. Это можно

объяснить различной подвижностью ионов и различием условий электроосаждения в различных частях узкой поры. Отметим, что исследование массивов железо-кобальтовых НП дало сходные результаты.

Отметим также то, что содержание железа в НП отличается от его доли в ростовом растворе, что может объясняться т.н. «аномальным» электроосаждением. Последний эффект ранее наблюдался и описан многими авторами, но в основном для осаждения массивных «осадков».

Спектры поглощения синтезированных массивов НП (на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ) были получены в режиме постоянных ускорений методом мессбауэрской спектроскопии.

Для проведения мессбауэровских измерений были отобраны четыре образца, выращенные из электролита № 1 (два образца с диаметрами НП 100 нм и с диаметрами НП 60 нм) и из электролита №2 (два образца - с диаметрами НП 100 нм и с диаметрами НП 60 нм). Полученные результаты даны на рис. 5.

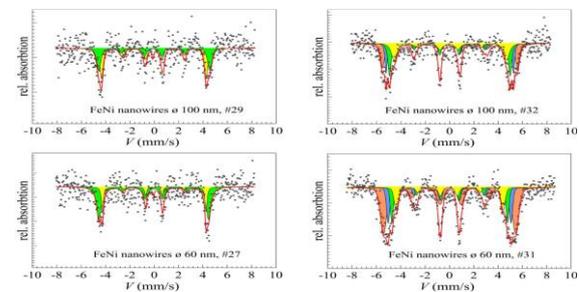


Рис. 5. Мессбауэровские спектры Fe-Ni образцов: сверху-слева электролит № 1, поры 100 нм, снизу-слева электролит № 1, поры 60 нм; сверху-справа электролит № 2, поры 100 нм, снизу-слева электролит №2, поры 60 нм

В отличие от железо-кобальтовых образцов все спектры являются достаточно сложными, многокомпонентными. Для всех образцов наблюдаются характерные магнитные секстеты. Видна магнитная текстура – нарушение соотношения 3:2:1 (для интенсивностей линий 11, 6 : 12, 5 : 13, 4). Значения сверхтонких полей  $B_{hf}$  составляют 26.5 – 33.5 Тл, что меньше, чем для НП из Fe-Co сплава ( $B_{hf} \approx 36$  Тл). Можно предположить, что в составе содержатся две основные фазы. Количество одной из фаз около 67%, (значение сверхтонкого поля 34.27 Тл). Это значение выше значения (33 Тл), наблюдавшегося ранее. Другая фаза, которой около 23%, характеризуется значением полей 31.22 Тл. (Это ближе всего к Fe-Ni). Также присутствует парамагнитный дублет. Были получены спектры образцов НП с диаметром 200 нм (не показаны), с соотношением интенсивностей линий 3:2:1, близкому к объемному материалу.

Магнитные измерения образцов проводились с помощью вибрационного магнитометра Vibrating Sample Magnetometr LakeShore 7407O. На рис. 6 слева представлены результаты для НП из железо-никелевого сплава, полученные при различных ростовых напряжениях, а на том же рисунке справа – результаты для НП из железо-

кобальтовых НП, также полученных при различных условиях роста.

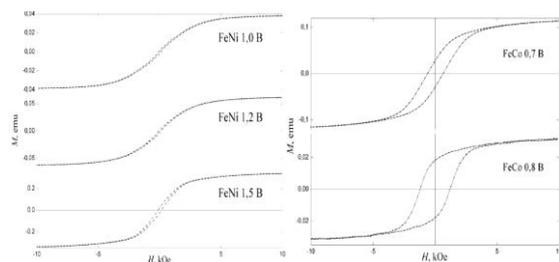


Рис. 6. Петли гистерезиса для двух типов сплава: Fe-Co (справа) при 0.7 и 0.8 В и Fe-Ni (слева), 1, 1.2 и 1.5 В

Все образцы являются ферромагнитными. Для Fe-Co сплавов широкая петля гистерезиса свидетельствует о том, что образец – магнито-жесткий. Для образца, выращенного при 850 мВ (не показан) среднее значение коэрцитивной силы составляет 1200 Э, остаточная намагниченность – 12 мету. Намагниченность насыщения составляла около 25 мету. По результатам измерений для образцов, выращенных при 700 мВ и 800 мВ (см. рис. 6) рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 630 Э и 1100 Э) и остаточная намагниченность (27 и 18 мету). Эти образцы также являются магнито-жесткими, однако с меньшими значениями коэрцитивной силы. Анализ результатов, полученных для Fe-Ni, сплава позволяет рассчитать коэрцитивную силу (соответственно 75, 80 и 140 Э) и остаточную намагниченность (1, 1.3 и 2.2 мету). Полученные данные свидетельствуют о том, что эти образцы, являются магнитомягкими.

Следует отметить, что в обоих случаях повышение ростового напряжения приводит к повышению «магнито-жестких» характеристик: увеличиваются коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Связано это с тем, что увеличение скорости роста приводит к образованию более мелкозернистой структуры. Анализируя полученные результаты, легко видеть, что сплав с кобальтом является магнито-жестким, в то время как никелевые сплавы – магнито-мягким. В обоих случаях повышение напряжения расширяет петлю гистерезиса. На следующем этапе петли гистерезиса снимались уже для ориентированных образцов.

## Заключение

В работе подобраны электролиты и определены условия получения методом матричного синтеза железо-кобальтовых и железо-никелевых нанопроволок. Продемонстрирована возможность «аномального электроосаждения». На основании мессбауэровских измерений проведено сравнение двух типов нанопроволок. Магнитные измерения позволили оценить основные параметры – коэрцитивную силу и остаточную намагниченность образцов и выявить их зависимость от условий синтеза, диаметра пор и ориентации.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарны П.Ю. Апелью (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление матриц, В.В. Короткову за изготовление части образцов, Д. Хмеленину (ИК РАН) за проведение части СЭМ измерений. Часть работ проведена на оборудовании ЦКП ИК РАН.

## Список литературы

1. Akapiev G.N. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. V. 208. P. 133-136.
2. Schulz A., Akapiev G.N. et al. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. 2005. B 236. P. 254-258.
3. Dangwal A., Pandey C.S., Muller G., Karim S., Trautmann C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 063115-1 - 063115-3.
4. Oleinikov V., Zagorski D., Bedin S., Volosnikov A., Emel'yanov P., Kozmin Y. // Rad. Meas. 2008. V. 43. P. 635-638.
5. Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Oleinikov V.A. et al. // Rad. Meas. 2009. V. 44. № 9-10. P. 1123-1129.
6. Martin C.R. // Science. 1994. V. 266. P. 1961.
7. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. P. 1466-1468.
8. Magnetic Nano- and Microwires: // ed. by M. Va'zquez. Woodhead Publishing, Elsevier, 2015.
9. Electrodeposited Nanowires and Their Applications // ed. by N. Lupu. InTech. 2010.
10. Коротков В., Кудрявцев В., Загорский Д., Бедин С. // Гальванотех. и обраб. поверхн. XIX. 2011. № 4. P. 23.
11. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. // Гальванотех. и обраб. поверхн. XXIII. 2015. № 1. P. 17-20
12. Frolov K.V., Zagorski D.L., Lyubutin I.S., Korotkov V.V., Bedin S.A., Sulyanov S.N., Artemov V.V., and Mchedlishvili B.V. // JETP Lett. 2014. V.99, № 10. P. 570.

## STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON-COMPOSED NANOWIRES, OBTAINED IN THE PORES OF TRACK MEMBRANES

D. Zagorskiy<sup>1)</sup>, K. Frolov<sup>1)</sup>, V. Artemov<sup>1)</sup>, S. Bedin<sup>1, 2)</sup>, M. Chuev<sup>3)</sup>, A. Lomov<sup>3)</sup>, I. Doludenko<sup>1, 4)</sup>

<sup>1)</sup>Center of Crystallography and Photonics of RAS, 59 Leninsky ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com

<sup>2)</sup>Moscow State Pedagogical University, 1/1 Pirogovskaya str, Moscow, Russia, bserg5@gmail.com

<sup>3)</sup>Physicotechnological Institute of RAS, 36 Nachimovsky ave., Moscow, Russia, chuev@ftian.ru

<sup>4)</sup>High School of Economy, 20 Mjasnitskaya str., Moscow, Russia, doludenko.i@yandex.ru

The ensembles of Fe-Co and Fe-Ni nanowires were obtained. Microscopy investigations demonstrated non-homogeneous distribution of elements (in microscale). It was shown that elemental composition changed along the nanowire length. The features of electrodeposition were investigated and "anomalous co-deposition" was demonstrated. Crystal fine fields were estimated by Mossbauer spectroscopy, and dependence of spectra parameters on pores diameters were found. It was concluded that Fe-Ni wires consists of two phases. Fe-Co wires were found to be hard-magnetic, while Fe-Ni are soft-magnetic. At the same time Fe-Ni wires with rather low diameters could demonstrate hard magnetic properties too. All samples demonstrated high magnetic anisotropy.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СТАЛИ, ОБЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю.Ф. Иванов<sup>1)</sup>, А.Д. Тересов<sup>2)</sup>, Е.А. Петрикова<sup>3)</sup>, О.В. Иванова<sup>4)</sup>, А.А. Клопотов<sup>5)</sup>

<sup>1-3)</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

<sup>4, 5)</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
пл. Соляная 2, 634003 Томск, Россия

<sup>1)</sup>yufi55@mail.ru, <sup>2)</sup>tad514@sibmail.com, <sup>3)</sup>elizmarkova@yahoo.com,

<sup>4)</sup>ivaov@mail.ru, <sup>5)</sup>klopotovaa@tsuab.ru

Работа направлена на выявление и анализ закономерностей формирования наноструктурных, многофазных поверхностных слоев в высокохромистых сталях 12Х18Н10Т и 20Х13, подвергнутых облучению интенсивным импульсным электронным пучком (установка «СОЛО»). Осуществлен термодинамический анализ системы Fe-Cr-C. Показано, что легирование углеродом сплавов Fe-Cr приводит к значительному изменению в них структурно-фазового состояния и оказывает определяющее влияние на области существования карбидов  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_3C_2$  и  $M_3C$  с  $\alpha$ -и  $\gamma$ -фазами. Проведены численные расчеты температурного поля, формирующегося в поверхностном слое стали при облучении электронным пучком. Показано, что при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup>, не зависимо от длительности импульса пучка электронов (50-200 мкс), максимальная температура, достигаемая на поверхности образца к концу действия импульса, ниже температуры плавления стали. При плотности энергии пучка электронов (20-30) Дж/см<sup>2</sup> и длительности импульса 50 мкс на поверхности облучения максимальная температура равна температуре кипения стали; при длительности импульса 200 мкс – достигает или превышает температуру плавления стали. Выполнены исследования структуры, механических и трибологических свойств поверхностного слоя образцов высокохромистых сталей 12Х18Н10Т и 20Х13, сформировавшегося при облучении интенсивным импульсным электронным пучком. Установлено, что электронно-пучковая обработка стали в режиме плавления и последующей высокоскоростной кристаллизации сопровождается растворением частиц исходной карбидной фазы состава  $M_{23}C_6$  ((Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), насыщением кристаллической решетки поверхностного слоя атомами углерода и хрома, формированием ячеек дендритной кристаллизации субмикронных размеров, выделением наноразмерных частиц карбида титана и карбида хрома. В совокупности это позволило повысить (относительно исходного состояния) прочностные и трибологические свойства исследуемых материалов. Для стали 12Х18Н10Т выявлено увеличение твердости поверхностного слоя в 1.5 раза, износостойкости в 1.5 раза, коэффициент трения снизился в 1.6 раза; для стали 20Х13 – увеличение микротвердости в 1.5 раза, износостойкости в 3.2 раза, снижение коэффициента трения в 2.3 раза.

### Введение

Формирование поверхностного слоя с целенаправленно измененным фазовым и элементным составом, состоянием дефектной субструктуры является одним из наиболее эффективных способов управления служебными характеристиками деталей машин и механизмов. В ряде случаев это позволяет отказаться от разработки и использования новых материалов специального назначения [1]. Вместе с тем, методы традиционной химико-термической обработки в силу высокой энергоемкости и длительности, низкой экологической чистоты экономически оправдывают себя только в условиях массового производства. Существенное снижение затрат на модифицирование поверхности материала оказывается возможным в случае использования с целью модифицирования поверхности концентрированных потоков энергии (КПЭ: лучи лазера, мощные ионные и интенсивные импульсные электронные пучки, потоки низкотемпературной плазмы и т.д.) [2]. В настоящее время технологии, основанные на использовании КПЭ, являются одними из наиболее эффективных инструментов для поверхностного упрочнения, что обусловлено не только возможностями этих методов, но и достигнутым уровнем развития оборудования для их реализации.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры и свойств высокохромистых сталей

12Х18Н10Т и 20Х13, подвергнутых облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

### Материал и методика исследования

Материалом исследования являлись образцы высокохромистых сталей марки 12Х18Н10Т и 20Х13, химический состав которых приведен в [3]. Образцы имели форму пластинок толщиной 5 мм и размерами (15×15) мм<sup>2</sup>. Плавление поверхностного слоя стали осуществляли на установке «СОЛО» [4] (плотность энергии пучка электронов  $E_s = 10-30$  Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульса 50 мкс и 200 мкс; количество и частота следования импульсов 3 и 0.3 с<sup>-1</sup>). Исследование фазового состава и состояния кристаллической решетки поверхностных сплавов проводили методами рентгоструктурного анализа. Элементный и фазовый состав, состояние дефектной субструктуры поверхности облучения анализировали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Твердость модифицированного слоя определяли при нормальных нагрузках на индентер 50, 100, 200 и 500 мН. Определение коэффициента трения и скорости износа модифицированного слоя проводили в геометрии диск-штифт.

### Результаты и их обсуждение

Исследуемые стали относятся к высоколегированным сплавам, одним из основных легирующих элементов которых является хром. Схемати-

ческое представление в координатах состав–температура позволяет наглядно выявить особенности расположения многофазных областей в трехкомпонентной системе C–Cr–Fe в области железного угла (рис. 1) [5].

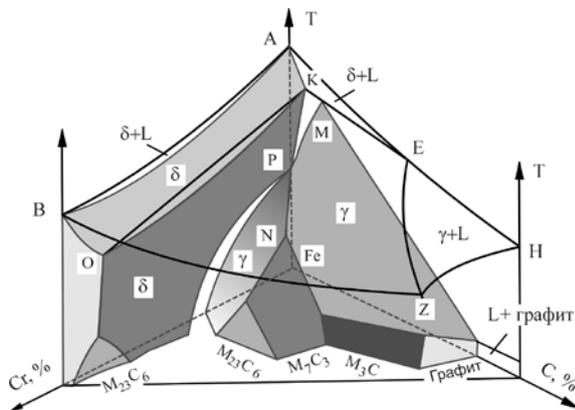


Рис. 1. Схема железного угла системы C–Cr–Fe в координатах состав–температура [5]

Поверхности ABZEA и ZENH – это поверхности ликвидус  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз. Линия KO образована в результате пересечения поверхностей солидус  $\delta$ -фазы и ограниченной растворимости углерода в  $\delta$ -фазе и является линией моновариантного перитектического равновесия  $L + \delta \rightarrow \gamma$ . Линия MN – поверхностей солидус  $\gamma$ -фазы и ограниченной растворимости углерода в  $\gamma$ -фазе и также является линией моновариантного перитектического равновесия  $L + \gamma \rightarrow \delta$ . Линия EZ образована пересечением поверхностей ликвидус  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз. В равновесии с  $\delta$ -фазой может находиться карбид  $M_{23}C_6$ , в равновесии с  $\gamma$ -фазой, помимо карбида  $M_{23}C_6$ , – карбиды  $M_3C$  и  $M_7C_3$ . Легирование углеродом сплавов Fe–Cr приводит к значительному изменению в них структурно-фазового состояния и оказывает определяющее влияние на области существования карбидов  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_3C_2$  и  $M_3C$   $\alpha$ -ферритом и  $\gamma$ -аустенитом.

Предваряя экспериментальную часть работы, были проведены численные расчеты температурного поля, формирующегося в поверхностном слое стали, подвергнутой облучению интенсивным электронным пучком в одноимпульсном режиме. Задача о нахождении температурного поля в определенном диапазоне плотности энергии пучка электронов сводилась к решению уравнения теплопроводности. Процедура численных расчетов температурного поля подробно рассмотрена в [6]. Расчеты проводили для электронного пучка, энергия электронов которого 15 кэВ; плотность энергии пучка электронов изменялась в интервале от 2 Дж/см<sup>2</sup> до 40 Дж/см<sup>2</sup> при длительности импульсов пучка 50 мкс и 200 мкс. Теплофизические характеристики стали были взяты при  $T = 1000$  К. Толщина поверхностного слоя для тепловых расчетов  $d = 0.5 \cdot 10^{-3}$  м, время наблюдения 600 мкс.

Анализ полученных результатов показывает, что при  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>, не зависимо от длительности импульса пучка электронов, максимальная

температура, достигаемая на поверхности образца к концу действия импульса, ниже температуры плавления стали. При  $E_s = (20-30)$  Дж/см<sup>2</sup> и длительности импульса 50 мкс на поверхности облучения максимальная температура равна температуре кипения стали; при длительности импульса 200 мкс – достигает или превышает температуру плавления стали.

Проведена обработка поверхности стали интенсивным импульсным электронным пучком. Установлено, что облучение стали в предплавленном режиме (10-20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс) приводит к протеканию в поверхностном слое процесса динамической рекристаллизации. Средний размер зерен уменьшается от  $D = 19.6$  мкм в исходном состоянии до 4.5 мкм после облучения пучком при  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup>.

При облучении стали 12X18H10T электронным пучком с длительностью импульса пучка электронов 50 мкс фиксируется плавление поверхностного слоя. При плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup> (50 мкс, 3 имп.) поверхность стали оплавляется в области формирования микрократеров, вдоль границ и в стыках границ зерен; при  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup> (50 мкс, 3 имп.) плавление поверхностного слоя наблюдается повсеместно (рис. 2). Высокоскоростное охлаждение приводит к формированию структуры ячеистой кристаллизации. Размеры ячеек изменяются в пределах от 150 нм до 500 нм (вставка на рис. 2).

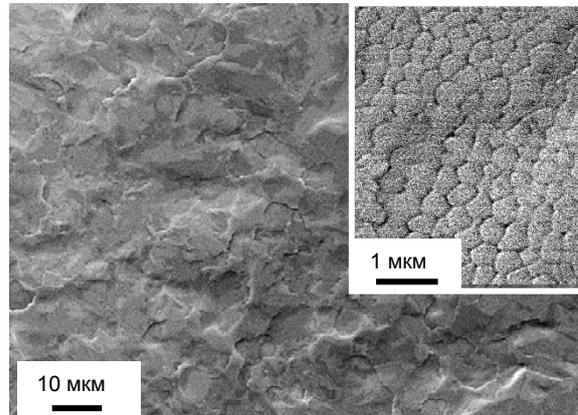


Рис. 2. Структура поверхности образца стали 12X18H10T, облученной электронным пучком с параметрами: 20 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 3 имп.

Подобные преобразования структуры поверхности фиксируются и при облучении интенсивным импульсным электронным пучком стали 20X13 (рис. 3). Отличительной особенностью структуры поверхностного слоя облученных сталей является формирование рельефа (рис. 3), однозначно указывающего на протекание на подповерхностном слое стали 20X13 мартенситного превращения.

Поверхностный слой, толщина которого зависит от параметров пучка электронов, характеризуется полным растворением частиц карбида типа  $M_{23}C_6$ , присутствующих в стали исходного состояния, увеличением параметра кристалличе-

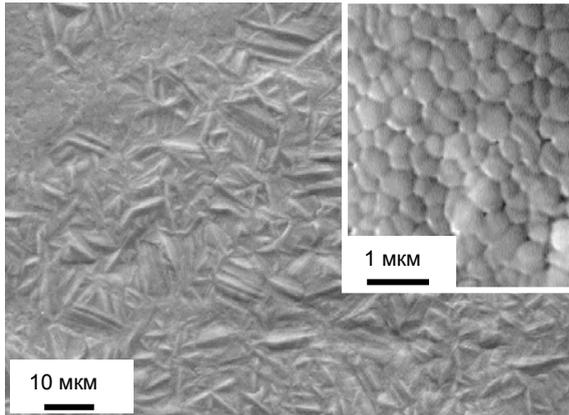


Рис. 3. Структура поверхности образца стали 20X13, облученной электронным пучком с параметрами: 30 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.

ской решетки твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Cr) и выделением на стадии остывания частиц карбида титана или карбида хрома. Частицы карбидной фазы располагаются на границах ячеек кристаллизации и в объеме ячеек.

Облучение поверхности стали 12X18H10T сопровождается увеличением нанотвердости (нагрузка на индентор 50 мН) в  $\approx 1.5$  раза; увеличением износостойкости в  $\approx 1.5$  раза; снижением коэффициента трения в  $\approx 1.6$  раза. Установлено, что облучение интенсивным импульсным электронным пучком стали 20X13 сопровождается увеличением микротвердости в  $\approx 1.5$  раза; увеличением износостойкости в  $\approx 3.2$  раза; снижением коэффициента трения в  $\approx 2.3$  раза. Более высокие прочностные и трибологические характеристики стали 20X13 по сравнению с аналогичными характеристиками стали 12X18H10T, облученных интенсивным электронным пучком, обусловлены закалочным эффектом, сопровождающимся формированием в стали 20X13 мартенситной структуры.

#### FORMATION OF NANOCRYSTAL STRUCTURE IN SURFACE LAYER OF THE STEEL IRRADIATED WITH INTENSIVE PULSED ELECTRON BEAM

Yu.F. Ivanov<sup>1)</sup>, A.D. Teresov<sup>2)</sup>, E.A. Petrikova<sup>3)</sup>, O.V. Ivanova<sup>4)</sup>, A.A. Klopotov<sup>5)</sup>

<sup>1-3)</sup>Institute of high current electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., 634055 Tomsk, Russia

<sup>4,5)</sup>Tomsk state university of architecture and building, 2 Solyanaya sq., 634003 Tomsk, Russia

<sup>1)</sup>yufi55@mail.ru, <sup>2)</sup>tad514@sibmail.com, <sup>3)</sup>elizmarkova@yahoo.com, <sup>4)</sup>ivaov@mail.ru, <sup>5)</sup>klopotovaa@tsuab.ru

The work is aimed at identification and analysis of regularities of nanostructural multiphase surface layers formation in SUS321 and SUS420 high-chromium steels, subjected to irradiation by an intensive pulsed electron beam. Numerical calculations of the temperature field which is formed in a steel surface layer at irradiation by an electron beam are carried out. It is shown that at the energy density of electron beam of 10 J/cm<sup>2</sup>, independently on duration of pulse of electron beam (50-200  $\mu$ s), the maximum temperature reached on a sample surface at the end of action of an pulse, lower than temperature of steel melting. At the energy density of electron beam of (20-30) J/cm<sup>2</sup> and pulse duration of 50  $\mu$ s on the surface of irradiation the maximum temperature is equal to steel boiling temperature; at pulse duration of 200  $\mu$ s – reaches or exceeds steel melting temperature. It is established that electron beam treatment of steel in the mode of melting and the subsequent high-speed crystallization is followed by dissolution of particles of an initial carbide phase of  $M_{23}C_6$  ((Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) structure, saturation of a crystal lattice of a surface layer by atoms of carbon and chromium, formation of cells of dendritic crystallization of the submicronic sizes, allocation of nanodimensional particles of titanium carbide and chromium carbide. In total it has allowed to increase (rather initial state) strength and tribological properties of the studied materials. For SUS321 steel increase in hardness of a surface layer by 1.5 times, wear resistances by 1.5 times is revealed, the coefficient of friction has decreased by 1.6 times; for SUS420 steel increase in microhardness by 1.5 times, wear resistances by 3.2 times, decrease in coefficient of friction by 2.3 times is revealed.

#### Заключение

Выполнен термодинамический анализ фазовых превращений, имеющих место в равновесных условиях в бинарных и многокомпонентной системах на основе Fe-Cr-C. Выявлены возможные фазовые превращения и температурные интервалы их реализации при равновесных условиях. Установлены интервалы изменения основных параметров интенсивного импульсного электронного пучка, в пределах которых в поверхностном слое стали 12X18H10T и стали 20X13 наблюдается формирование структуры, характеризующейся микротвердостью, износостойкостью и коэффициентом трения, кратно превосходящими соответствующие характеристики исходного материала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-43-700659-р\_а) и программы Президиума РАН и СО РАН (проект №0366-2015-0005).

#### 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. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А. др. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки металлов. М.: Круглый стол, 2001. 528 с.
3. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В. Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
4. Grigoriev S.V., Koval N.N., Devjatkov V.N., Teresov A.D. // Proc. 9th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2008. P. 19-22.
5. Kundrat D.M., Chochol M., Elliott J.F. // Met. Trans. 1984. V.15, № 1-4. P. 663-676.
6. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под ред. Н.Н. Коваля, Ю.Ф. Иванова. Томск: Издательство НТЛ, 2016. 298 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ПОВЕРХНОСТИ СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ

Ю.Ф. Иванов<sup>1, 5)</sup>, Е.А. Петрикова<sup>2)</sup>, А.А. Клопотов<sup>3)</sup>, Н.Н. Морозова<sup>4)</sup>, В.Е. Громов<sup>5)</sup>

<sup>1-2)</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

<sup>3)</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634003 Томск, Россия

<sup>4)</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия

<sup>5)</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова 42, 654007 Новокузнецк, Россия,

<sup>1)</sup>yufi55@mail.ru, <sup>2)</sup>elizmarkova@yahoo.com, <sup>3)</sup>klopotovaa@tsuab.ru, <sup>4)</sup>morozova.nadejda.n@mail.ru, <sup>5)</sup>gromov@physics.sibsiu.ru

Работа направлена на выявление и анализ закономерностей формирования наноструктурных, многофазных поверхностных слоев в образцах силумина эвтектического состава, подвергнутых комбинированной обработке. Выполнен термодинамический анализ системы Al-Si-Y. Показано, что в системе Al-Si-Y существует шесть трехкомпонентных соединений:  $\tau_1$  ( $Y_5Al_{14}Si$ ),  $\tau_2$  ( $Y_6Al_3Si$ ),  $\tau_3$  ( $Y_{33.3}Al_{46.7}Si_{20}$ ),  $\tau_4$  ( $YAl_2Si$ ),  $\tau_5$  ( $Y_{33.3}Al_{36.7}Si_{30}$ ),  $\tau_6$  ( $YAl_2Si_2$ ). Специфической особенностью тройной системы Al-Si-Y является отсутствие однофазных областей с твердыми растворами и наличие трехкомпонентных интерметаллических соединений с определенными стехиометрическими соотношениями. Выполнено электровзрывное легирование (ЭВЛ) поверхности силумина плазмой, формирующейся при испарении порошка оксида иттрия  $Y_2O_3$ . Выявлено формирование многофазного поверхностного слоя с субмикро- нанокристаллической структурой, основными фазами которого являются твердые растворы на основе алюминия и кремния, оксид иттрия. Установлено, что ЭВЛ силумина приводит к увеличению износостойкости материала более чем в 25 раз, микротвердости – более чем в 2 раза. Показано, что электровзрывное легирование приводит к формированию в модифицируемом слое большого количества микропор и микротрещин. Осуществлена обработка модифицированной ЭВЛ поверхности интенсивным импульсным электронным пучком. Выявлено формирование субмикро- нанокристаллической высокоплотной структуры, износостойкость которой в  $\approx 16$  раз, а микротвердости в  $\approx 2$  раза превосходят такие же характеристики силумина АК12.

### Введение

Сплавы системы Al-Si (силумины) являются перспективными современными легкими материалами, имеющими хорошие служебные характеристики [1]. К недостаткам силуминов следует отнести повышенную хрупкость, обусловленную присутствием крупных кристаллов кремния и интерметаллидов [2]. Эффективным методом модификации силумина является обработка поверхности материала концентрированными потоками энергии (пучки электронов и ионов, потоки плазмы, лучи лазера и т.д.) [3]. Высокие и сверхвысокие скорости охлаждения расплавленного поверхностного слоя материала, реализующиеся при данном способе обработки, позволяют сформировать субмикро- нанокристаллическое многофазное состояние, способствующее устранению указанные недостатки силумина [4].

Целью настоящей работы является исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры силумина эвтектического состава, подвергнутого комбинированной обработке.

### Материал и методики исследования

Материалом исследования являлся силумин марки АК12. Образцы имели форму пластин с размерами (10x10x5) мм. Модифицирование силумина осуществляли комбинированным методом, сочетающим, на первой стадии, электровзрывное легирование (ЭВЛ, установка ЭВУ 60/10) и, на второй стадии, облужение интенсив-

ным импульсным электронным пучком (установка «СОЛО»). В качестве легирующего материала был использован порошок оксида иттрия  $Y_2O_3$ . Исследование модифицированного материала осуществляли методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии.

### Результаты исследования

Предваряя процесс модифицирования, был выполнен анализ фазообразования в системе Al-Si-Y. Выявлено, что система Al-Si относится к простому эвтектическому типу с небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии [1]. Максимальная растворимость Si в твердом (Al) наблюдается при эвтектической температуре 577 °С и равна  $1.5 \pm 0.1$  ат. %. Максимальное значение растворимости Al в (Si) очень слабая и равна  $0.016 \pm 0.003$  ат. % при температуре 1190 °С.

Система Al-Y содержит пять интерметаллических соединений ( $Al_3Y$ ,  $Al_2Y$ ,  $AlY$ ,  $Al_2Y_3$  и  $AlY_2$ ), которые образуются в результате разных реакций. Соединения  $Al_2Y$  и  $Al_2Y_3$  плавятся конгруэнтно при температурах 1485 и 1100 °С, соответственно. Соединения  $Al_3Y$ ,  $AlY$  и  $AlY_2$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 980, 1130 и 985 °С, соответственно. В системе имеют место две эвтектические реакции:  $L \leftrightarrow (Al) + Al_3Y$  и  $L \leftrightarrow (Y) + AlY_2$  при температурах 639 °С и 960 °С, соответственно. Растворимость Y в (Al)

невысокая. Максимальная растворимость Y в (Al) равна 0.052 % (ат.) [1].

В системе Si-Y установлено существование пяти интерметаллических соединений:  $Y_5Si_3$ ,  $Y_5Si_4$ , YSi,  $YSi_{2-x}$  ( $YSi_{1.56}$ ) и  $YSi_2$ . Из этих соединений только одно ( $Y_5Si_3$ ) плавится конгруэнтно при 1875 °C. Соединение  $YSi_2$  в системе Si-Y является метастабильным. В системе Si-Y наблюдаются два эвтектических превращения:  $L \leftrightarrow Y_3Si_5 + (Si)$  и  $L \leftrightarrow (\alpha Y) + Y_5Si_3$  при температурах 1230°C и 1260°C, соответственно [1].

В системе Al-Si-Y из трех сплавообразующих элементов кремний относят к неметаллам, два других элемента являются металлами. На рис. 1 представлено изотермическое сечение тройной системы Al-Si-Y при температуре 1025°C [5].

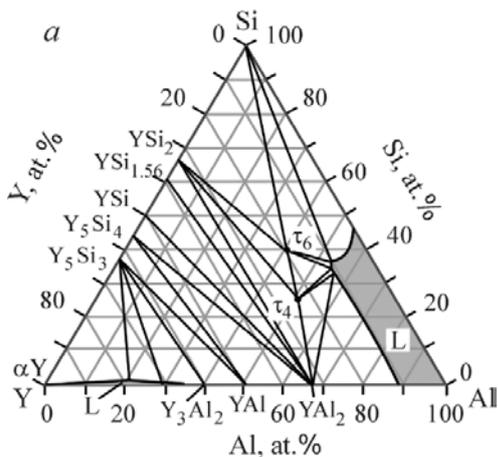


Рис. 1. Изотермическое сечение тройной системы Al-Si-Y при температуре 1025 °C [5]

В данной системе установлено шесть трехкомпонентных соединений:  $\tau_1$  ( $Y_5Al_{14}Si$ ),  $\tau_2$  ( $Y_6Al_3Si$ ),  $\tau_3$  ( $Y_{33.3}Al_{46.7}Si_{20}$ ),  $\tau_4$  ( $YAl_2Si$ ),  $\tau_5$  ( $Y_{33.3}Al_{36.7}Si_{30}$ ),  $\tau_6$  ( $YAl_2Si_2$ ). Специфической особенностью тройной системы Al-Si-Y является отсутствие однофазных областей с твердыми растворами и наличие трехкомпонентных интерметаллических соединений с определенными стехиометрическими соотношениями внутри изотермического треугольника (рис. 1). Образование шести трехкомпонентных соединений  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$  происходит в результате перитектических реакций. Это приводит к существованию широкого спектра двухфазных и трехфазных областей внутри изотермического треугольника.

На рис. 2 приведено политермическое сечение  $YAl_2$ -Si в тройной системе Al-Si-Y, полученное на основе экспериментальных данных [6] и термодинамических расчетов [7]. Это политермическое сечение является квазибинарным эвтектическим. Сечение  $YAl_2$ -Si включает два трехкомпонентных соединения  $\tau_4$  и  $\tau_6$ , образованных в результате перитектических реакций.

В исходном (литом) состоянии силумин АК12 является многофазным, морфологически разнообразным материалом, основными фазами которого являются твердые растворы на основе алюминия и кремния.

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) поверхности силумина приводит к формированию мно-

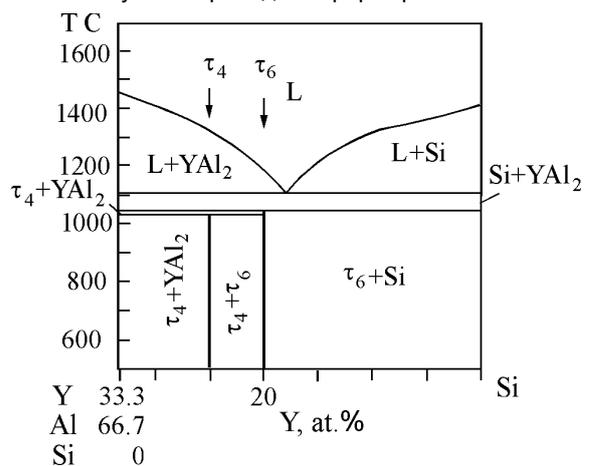


Рис. 2. Политермическое сечение  $YAl_2$ -Si [6, 7]

гофазного поверхностного слоя с субмикронанокристаллической структурой, основными фазами которого являются твердые растворы на основе алюминия и кремния, оксид иттрия. Характерное изображение формирующейся структуры модифицированного слоя приведено на рис. 3. Установлено, что ЭВЛ силумина приводит к увеличению износостойкости материала более чем в 25 раз, микротвердости – более чем в 2 раза.

Недостатком ЭВЛ является формирование в модифицируемом слое большого количества микропор и микротрещин (рис. 4).

Последующая обработка модифицированной поверхности силумина интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается кардинальным изменением поверхностного слоя материала (рис. 5).

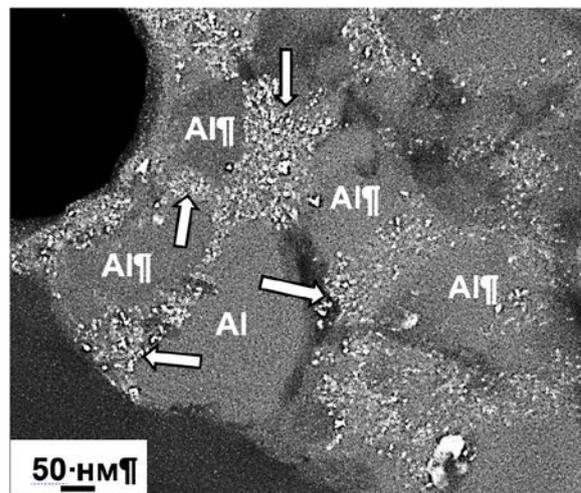


Рис. 3. Структура силумина после ЭВЛ. Стрелками указаны включения кремния

Формируется высокоплотный гладкий поверхностный слой толщиной (100-150) мкм, износостойкость которого в  $\approx 16$  раз, а микротвердости в  $\approx 2$  раза превышают подобные характеристики литого силумина.

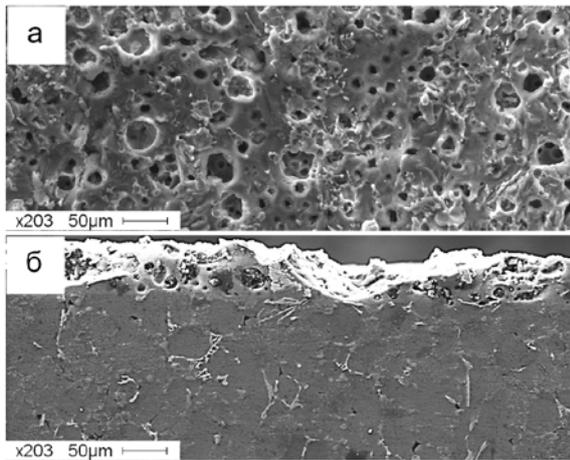


Рис. 4. Структура поверхности (а) и поперечного шлифа (б) силумина, подвергнутого ЭВЛ

### Заключение

Показано, что комбинированная обработка силумина АК12, сочетающая электровзрывное легирование оксидом иттрия и последующее облучение электронным пучком, приводит к формированию гладкого беспористого поверхностного слоя толщиной до 150 мкм, износостойкость которого многократно превосходит износостойкость исходного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.1283.2017/ПЧ и частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-58-00075-Бел\_а).

### Список литературы

1. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.

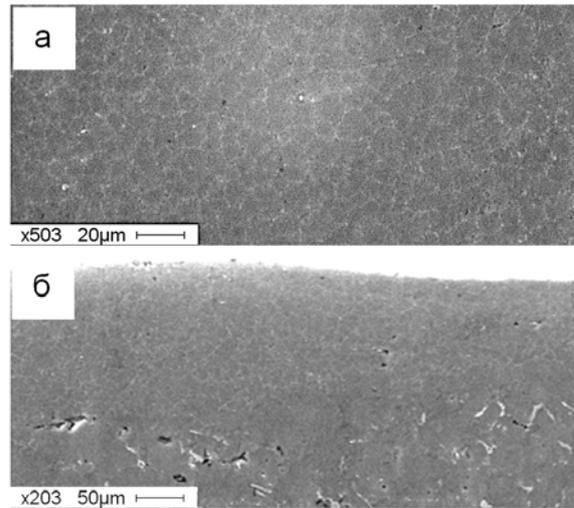


Рис. 5. Структура поверхности (а) и поперечного шлифа (б) силумина, подвергнутого ЭВЛ и облученного электронным пучком (40 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 10 имп.)

2. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов. М.: МИСИС, 2008. 282 с.
3. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Ковалея и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 312 с.
4. 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.
5. Dubenko I.S., Evdokimov A.A., Titov Yu.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. P. 1707-1709.
6. Drits M.E., Kuzmina V.I., Tylkina N.I. // Russ. Metall. 1980. V. 3. P. 178-181.
7. Ran Q. // Thesis, Univ. Stuttgart, FRG. 1987. V. 1. P. 217.

## MODIFICATION BY INTENSIVE PULSED ELECTRON BEAM OF SILUMIN SURFACE SUBJECTED TO ELECTROEXPLOSIVE ALLOYING

Yu.F. Ivanov<sup>1, 5)</sup>, E.A. Petrikova<sup>2)</sup>, A.A. Klopotov<sup>3)</sup>, N.N. Morozova<sup>4)</sup>, V.E. Gromov<sup>5)</sup>

<sup>1-2)</sup>Institute of high current electronics SB RAS, 634055, Russia, Tomsk, 2/3, Akademicheskoy Ave.

<sup>3)</sup>Tomsk state university of architecture and building, 2 Solyanaya sq., 634003 Tomsk, Russia

<sup>4)</sup>National research Tomsk polytechnic university, 30 Lenin ave., 634050 Tomsk, Russia

<sup>5)</sup>Siberian state industrial university, 42 Kirov str., 654007 Novokuznetsk, Russia

<sup>1)</sup>yufi55@mail.ru, <sup>2)</sup>elizmarkova@yahoo.com, <sup>3)</sup>klopotovaa@tsuab.ru, <sup>4)</sup>morozova.nadejda.n@mail.ru,

<sup>5)</sup>gromov@physics.sibsiu.ru

The work is directed to identification and analysis of regularities of nanostructural, multiphase surface layers formation in the samples of eutectic structure silumin subjected to the combined treatment. The thermodynamic analysis of Al-Si-Y system is performed. It is shown that in Al-Si-Y system there are six three-component structures:  $\tau_1$  ( $Y_5Al_{14}Si$ ),  $\tau_2$  ( $Y_6Al_3Si$ ),  $\tau_3$  ( $Y_{33.3}Al_{46.7}Si_{20}$ ),  $\tau_4$  ( $YAl_2Si$ ),  $\tau_5$  ( $Y_{33.3}Al_{36.7}Si_{30}$ ),  $\tau_6$  ( $YAl_2Si_2$ ). Specific feature of the threefold Al-Si-Y system is lack of single-phase areas with solid solutions and existence of three-component intermetallic structures with certain stoichiometric ratios. The electroexplosive alloying (EEA) of a surface of silumin by plasma which is formed at  $Y_2O_3$  yttrium oxide powder evaporation is executed. Formation of a multiphase surface layer with submicro- and nanocrystal structure which main phases are solid solutions on the basis of aluminum and siliconium, yttrium oxide is revealed. It is established that EEA of silumin leads to increase in wear resistance of material more than by 25 times, microhardness – more than twice. It is shown that the electroexplosive alloying leads to formation in the modified layer of a large number of micropores and microcracks. Treatment of the modified by EEA surface is carried out by an intensive pulsed electron beam. Formation of submicro- nanocrystal high density structure which wear resistance by  $\approx 16$  times and microhardness by  $\approx 2$  times is surpassed by the same characteristics of AlSi12 silumin is revealed.

## ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ-ПРОЗРАЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

И.М. Климович<sup>1)</sup>, В.А. Зайков<sup>1)</sup>, И.А. Романов<sup>1)</sup>, Ю.Н. Осин<sup>2)</sup>, А.М. Рогов<sup>2)</sup>, А.Л. Степанов<sup>2,3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [imklimovich@gmail.com](mailto:imklimovich@gmail.com), [valery48@tut.by](mailto:valery48@tut.by), [romivan@bsu.by](mailto:romivan@bsu.by), [komarovf@bsu.by](mailto:komarovf@bsu.by)

<sup>2)</sup>Казанский федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, [yury.osin@gmail.com](mailto:yury.osin@gmail.com), [alexeyrogov11@gmail.com](mailto:alexeyrogov11@gmail.com)

<sup>3)</sup>КФТИ КазНЦ РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [aanstep@gmail.com](mailto:aanstep@gmail.com)

Методами атомно-силовой микроскопии и спектрофотометрии исследованы морфология поверхности и оптические характеристики Si покрытий, сформированных методом магнетронного распыления. Обнаружено, что технологические параметры (температура подложки и потенциал смещения) магнетронного распыления влияют на морфологию поверхности пленок Si (появление на поверхности нитевидных структур и/или круглых углублений) и на положения минимумов и максимумов в спектрах отражения и пропускания.

### Введение

Тонкие пленки Si являются перспективным материалом для создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Характеристики таких преобразователей в значительной степени зависят от свойств тонкопленочного кремния [1]. Метод магнетронного распыления может позволить получать кремниевые слои высокого оптического качества.

Таким образом, цель данного исследования – определение зависимости морфологии поверхности и оптических свойств (спектры отражения и пропускания) Si покрытий от технологических параметров магнетронного распыления.

### Методика эксперимента

Предварительная ионная очистка подложек из натриево-кальциевого стекла проводилась с помощью ионного источника «Радикал». Режим работы источника задавался следующими параметрами: давление аргона  $P = 6.0 \cdot 10^{-2}$  Па; ток разряда  $I = 20$  мА; напряжение разряда  $U = 2.4$  кВ; время ионной очистки  $t = 10$  мин.

Процессы распыления осуществлялись в среде аргона с использованием в качестве мишени кремниевой пластины марки КДБ-2. Расстояние мишень-подложка выбиралось равным 80 мм. Для осаждения Si покрытий использовался режим HiPIMS (high-power impulse magnetron sputtering) при следующих параметрах: давление газа  $P = 7.0 \cdot 10^{-2}$  Па; частота  $f = 50$  кГц; скважность  $D = 80\%$ ; ток разряда  $I = 610$  мА = const; время напыления покрытий составляло 2 мин 30 с. Используемые в работе параметры процесса осаждения тонких пленок Si (напряжение разряда  $U_{\text{разр.}}$ , потенциал смещения  $U_{\text{см}}$  и температура подложки  $T_{\text{подл.}}$ ) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы формирования Si покрытий

№ образца	$U_{\text{разр.}}$ , В	$U_{\text{см}}$ , В	$T_{\text{подл.}}$ , °С
1	570	-175	480
2	560-565	-90	270
3	580	-80	250

Для изучения морфологии поверхности исследуемых Si покрытий использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ) в полуконтактной моде с помощью микроскопа FastScan (Brucker). Спектры отражения и пропускания тонких пленок

были измерены на системе спектрофотометрического контроля на базе малогабаритного монохроматора S-100.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты АСМ наблюдений для Si покрытий, осажденных на стеклянные подложки.

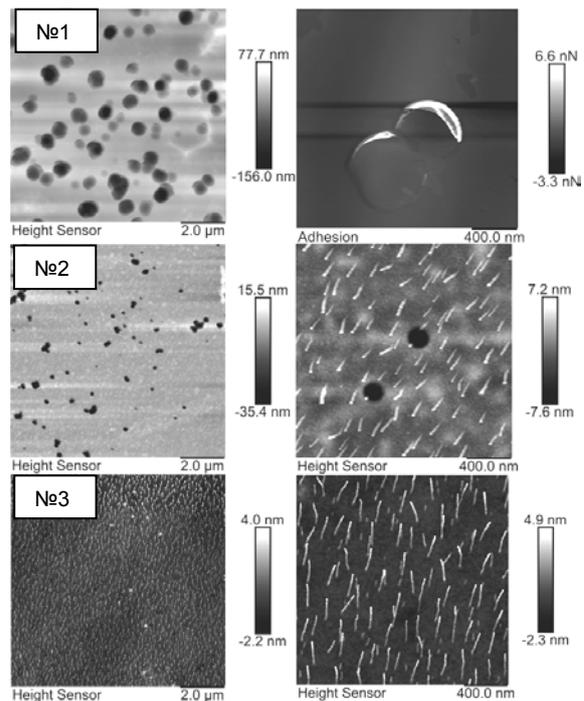


Рис. 1. АСМ-изображения в различных масштабах поверхности Si покрытий, сформированных при различных технологических режимах магнетронного распыления (таблица 1)

На поверхности образца № 3 ( $T_{\text{подл.}} = 250$  °С,  $U_{\text{см}} = -80$  В) под небольшим углом к поверхности наблюдаются вытянутые нитевидные структурные образования длиной  $\sim 150$ -300 нм, диаметром  $\sim 20$ -30 нм и высотой  $\sim 5$  нм. При повышении  $T_{\text{подл.}}$  до 270 °С и  $U_{\text{см}}$  до -90 В (образец № 2) плотность подобных структур становится заметно меньше, при этом на поверхности покрытий присутствуют углубления круглой формы диаметром

порядка 180-200 нм. На поверхности образца № 1 ( $T_{\text{подл}} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ ) нитевидных структур не обнаружено, однако количество углублений возрастает, и их диаметр увеличивается до 450-750 нм. Механизмы образования нитевидных структур и круглых углублений на поверхности покрытий Si при магнетронном распылении в литературе не описаны. Поэтому для более глубокого изучения процессов формирования таких структур требуются дальнейшие исследования.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания сформированных на стеклянных подложках Si-покрытий.

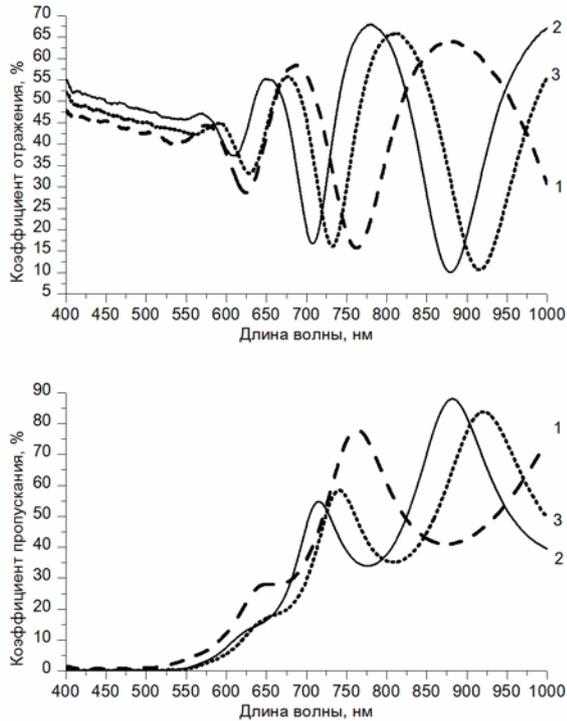


Рис. 2. Спектры отражения (сверху) и пропускания (снизу) покрытий Si, сформированных при различных температурах и потенциалах смещения на подложке (цифрами указаны номера образцов из табл. 1)

Спектры отражения и пропускания исследуемых пленок имеют схожий вид, проявляют интерференционный характер, и различаются положением соответствующих минимумов и макси-

мумов, которые отсутствуют в отражении объемных образцов Si [2]. Очевидно, что их спектральные положения определяются толщинами сформированных пленок и диэлектрическими константами. Однако общая характеристика пленок заключается в том, что они оказываются оптически прозрачными, что представляется важным для ряда практических применений.

Минимумы и максимумы спектров отражения и пропускания всех образцов смещены по отношению друг к другу. Спектры отражения и пропускания образца №1 в наибольшей степени сдвинуты в длинноволновую область. Таким образом, задавая параметры магнетронного осаждения пленок, можно варьировать необходимыми спектральными характеристиками и обеспечивать оптическую прозрачность Si покрытий в заданных спектральных областях.

### Заключение

В результате проведенных исследований можно заключить, что метод магнетронного распыления позволяет получать оптически прозрачные Si покрытия. С помощью АСМ наблюдений установлено, что технологические параметры (температура подложки и потенциал смещения) магнетронного распыления существенно влияют на морфологию поверхности Si покрытий (на поверхности могут образовываться нитевидные структуры и/или круглые углубления). Оптической спектрофотометрией показано, что положения минимумов и максимумов спектральных коэффициентов отражения и пропускания образцов зависят от условий их изготовления, т.е. температуры и потенциала смещения на подложке. Поэтому подбором определенных технологических параметров магнетронного распыления можно формировать Si слои с заданными оптическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 17-12-01176.

### Список литературы

1. Гайслер С.В., Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 8. С. 1484-1488.
2. Kurtin S., Shifrin G.A., McGill T.C. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. № 7. P. 223-225.

## FORMATION OF THIN SILICON COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

I.M. Klimovich<sup>1)</sup>, V.A. Zaikov<sup>1)</sup>, I.A. Romanov<sup>1)</sup>, Yu.N. Osin<sup>2)</sup>, A.M. Rogov<sup>2)</sup>, A.L. Stepanov<sup>2, 3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus,  
imklimovich@gmail.com valery48@tut.by, romivan@bsu.by, komarovf@bsu.by

<sup>2)</sup>Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya str., 420008 Kazan, Russia

<sup>3)</sup>KPhTI Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, aanstep@gmail.com

The surface morphology and optical properties of Si coatings formed by magnetron sputtering were studied using atomic force microscopy and spectrophotometry methods. It has been found that the magnetron sputtering technological parameters (substrate temperature and bias potential) influence on the morphology of the silicon coatings surface (filamentous structures and/or round holes appearance) and on the coefficients minima and maxima reflectance and transmittance spectra location.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Al/Ti НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ti-Al-C-N, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

И.М. Климович<sup>1)</sup>, В.А. Зайков<sup>1)</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, Д.В. Жигулин<sup>2)</sup>, Н.Р. Гусейнов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, imklimovich@gmail.com,

<sup>2)</sup>ОАО «Интеграл», ул. Казинца И.П. 121А, 220108 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
пр. аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа исследованы структура и элементный состав покрытий Ti-Al-C-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления с использованием мишеней с различным содержанием Al. Установлено, что тип структуры существенно зависит от соотношения Al/Ti. С помощью системы спектрофотометрического контроля выявлено, что наибольший коэффициент отражения соответствует покрытию с наименьшим соотношением Al/Ti = 0,32.

### Введение

Покрытия на основе карбонитридов переходных металлов, в частности Ti-Al-C-N, представляют интерес для науки и промышленности [1] в качестве защитных покрытий для инструментов, механизмов, космической техники и т.д. Целью настоящей работы являлось исследование влияния соотношения элементов Al/Ti в покрытии на структуру и оптические свойства.

### Методика эксперимента

Покрытия Ti-Al-C-N были сформированы методом реактивного магнетронного распыления с использованием установки УВН-2М, оснащенной магнетронным распылителем, ионным источником типа «Радикал», системами нагрева и подачи смещения на подложку и системой контроля расхода газов [2], которая позволяет автоматически регулировать подачу инертного и реактивного газов, используя сигналы обратной связи с оптического датчика и вакуумметра, и тем самым стационарно поддерживать неравновесное состояние магнетронного разряда. Напуск реактивного газа контролировался по интенсивности спектральной линии титана Ti I 506.5 нм, величина которой поддерживалась постоянной [2].

Перед напылением производилась очистка подложек с помощью ионного источника «Радикал», режим работы которого задавался следующими параметрами: давление аргона  $P = 6.0 \cdot 10^{-2}$  Па; ток разряда  $I = 20$  мА; напряжение разряда  $U = 2.4$  кВ; время очистки  $t = 5$  мин.

Процессы распыления производились с использованием мозаичных мишеней на основе Ti (110 мм) с алюминиевыми вставками, легированными Cu (4 %) и Si (1 %), расположенными по среднему диаметру зоны эрозии (67 мм). С целью изучения влияния соотношения Al/Ti на структуру и оптические свойства покрытий использовались три мишени различной геометрии: № 1 – 8 вставок Al диаметром 8 мм, № 2 – 8 вставок Al диаметром 10 мм, № 3 – 12 вставок Al диаметром 10 мм.

Пленки Ti-Al-C-N осаждались в атмосфере ар-

гон-азот-ацетилен при следующих режимах: давление  $P = 7.0 \cdot 10^{-2}$  Па; ток разряда  $I = 1.5$  А; напряжение на источнике питания  $U$  менялось в зависимости от мишени и составляло 445-448 В для № 1, 380-395 для № 2 и 395-410 В для № 3. Смещение на подложке  $U_{см} = -150$  В; температура подложки  $T = 440$  °С.

Элементный состав исследуемых покрытий определялся методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 и датчика рентгеновского излучения компании Princeton Gamma-Tech, Inc. Структура покрытий изучалась методом растровой электронной микроскопии.

Спектры отражения Ti-Al-C-N покрытий изучались с помощью системы спектрофотометрического контроля на базе малогабаритного монохроматора S-100.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа покрытий Ti-Al-C-N на кремниевых подложках, из которых видно, что в карбонитридах присутствует небольшое количество кислорода, что может объясняться окислением поверхности пленок после выгрузки из вакуумной камеры.

Таблица 1. Элементный состав покрытий Ti-Al-C-N, осажденных с использованием различных мишеней

Элемент	Содержание элементов в образцах исследуемых Ti-Al-C-N покрытий, ат. %		
	№1	№2	№3
C	6.29	11.97	9.07
N	26.05	28.34	24.21
O	1.16	2.71	2.45
Mg	0.19	0.60	0.49
Al	15.87	28.69	38.68
Si	0.33	0.19	0.19
Ti	49.19	26.53	22.83
Cu	0.21	0.31	0.59
Ag	0.76	0.64	1.49
Количественные соотношения элементов в исследуемых покрытиях			
Al/Ti	0.32	1.08	1.69
(Al+Ti)/(N+C)	2.01	1.37	1.85

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сформированных покрытий на сколах, отображающие внутреннюю структуру исследуемых покрытий.

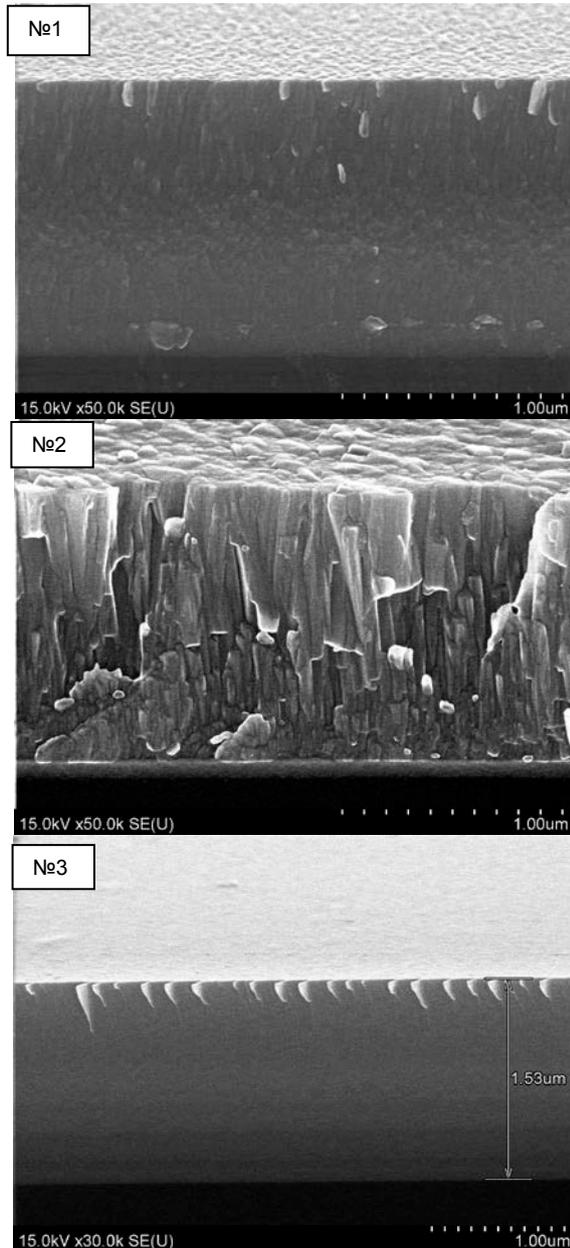


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия сечений наноструктурированных покрытий Ti-Al-C-N

Как видно из рис. 1, для покрытия № 1 (с

наименьшим соотношением Al/Ti = 0.32) характерна смешанная структура: зернистая вблизи подложки с диаметром зерна от 20 до 50 нм, по мере роста пленки переходящая в столбчатую с диаметром столбцов от 30 до 70 нм. Образец № 2 имеет столбчатую структуру со средним диаметром столбцов от 20 до 55 нм. Структура образца № 3 (с наибольшим соотношением Al/Ti = 1.69) мелкозернистая. Толщина пленок составляла ~ 1.3-1.5 мкм.

На рис. 2 изображены графики зависимости коэффициента отражения от длины волны излучения для исследуемых образцов покрытий.

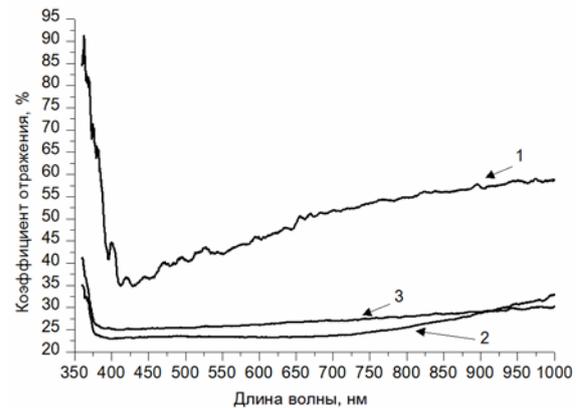


Рис. 2. Спектры отражения покрытий Ti-Al-C-N с различным элементарным составом

Наибольший коэффициент отражения (от 35 до 60 % в диапазоне 400-1000 нм) наблюдался у образца № 1 с наименьшим соотношением Al/Ti = 0.32. Коэффициенты отражения для образцов покрытий № 2 и № 3 в области 375-1000 нм находятся в пределах от 22 до 32 %.

### Заключение

В результате проведенных исследований выявлено, что соотношение Al/Ti существенно влияет на тип структуры покрытий Ti-Al-C-N. Установлено, что наибольший коэффициент отражения соответствует покрытию с наименьшим соотношением Al/Ti = 0.32.

### Список литературы

1. Zeng Y., Qiu Y., Mao X. et. al. // Thin Solid Films. 2015. No. 584. P. 283-288.
2. Burmakov, A.P., Kuleshov, V.N. // Journal of Applied Spectroscopy. 2007. V. 74. № 3. P. 459-463.

## EFFECT OF Al/Ti RATIO ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Ti-Al-C-N COATINGS PRODUCED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Iryna Klimovich<sup>1)</sup>, Valery Zaikov<sup>1)</sup>, Fadei Komarov<sup>1)</sup>, Dmitry Zhygulin<sup>2)</sup>, Nazim Guseinov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, imklimovich@gmail.com

<sup>2)</sup>«Integral», 121 A Kazintsa str., 220108 Minsk, , Belarus

<sup>3)</sup>al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., 050040 Almaty, Kazakhstan

The structure and elemental composition of Ti-Al-C-N coatings formed by reactive magnetron sputtering method using targets with different Al contents were studied by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray microanalysis. It was found that the structure type significantly depends on the Al/Ti ratio. By means of spectrophotometric systems it was revealed, that the largest reflection coefficient corresponds to the coating with the smallest ratio Al/Ti = 0.32.

## ФОРМИРОВАНИЕ ЗОНДОВ ДЛЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.С. Коломийцев, С.А. Лисицын, О.А. Агеев

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники  
и приборостроения, ул. Шевченко 2, 347900 Таганрог, Ростовская обл., Россия,  
askolomiytsev@sfedu.ru, lisitsyn.s.a@gmail.com, ageev@sfedu.ru*

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по формированию острия зондов для атомно-силовой микроскопии методом локального ионно-стимулированного осаждения. Изготовлены экспериментальные образцы зондов с радиусом закругления острия 50 нм и аспектным соотношением 30:1. Показано, что применение таких зондов позволяет минимизировать артефакты исследования, повысить точность измерения рельефа поверхности. Установлено, что модифицированные методом ионно-стимулированного осаждения зонды обладают повышенной долговечностью в сравнении со стандартными кантилеверами. Показана перспективность метода ФИП при формировании острия зондов для атомно-силовой микроскопии.

### Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов диагностики поверхности материалов с нанометровым пространственным разрешением является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Различные методики АСМ позволяют получить информацию о рельефе поверхности, ее механических, электрических параметрах при различных условиях. Качество результатов исследований с использованием АСМ во многом определяется формой и параметрами используемого зонда. Зонды, как правило, изготавливаются с использованием технологических процессов традиционной микроэлектроники, что существенно ограничивает параметры острия и приводит к возникновению артефактов при исследованиях. Таким образом, важной задачей является минимизация артефактов АСМ-изображений, что может быть достигнуто за счет разработки новых методов создания зондов с улучшенными параметрами острия [1].

Одним из наиболее перспективных методов формирования наноразмерных структур с высокой точностью и разрешающей способностью является метод фокусированных ионных пучков (ФИП) [2,3]. Метод ФИП позволяет в условиях высокого вакуума производить технологические операции локального ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов из газовой фазы без необходимости применения резистов, масок и химических травителей. При подаче в зону воздействия ФИП химически активных газов, происходит диссоциация их молекул, в результате которой один из компонентов газа осаждается на поверхности, а летучие продукты реакции удаляются вакуумной системой [4]. Широкая номенклатура осаждаемых таким методом материалов, позволяет применять ФИП при формировании наноразмерных структур для электроники (квантовых точек, автоэлектронных эмиттеров, точечных контактов) и нанодиагностики (острия зондов, рельефные меры нанометрового диапазона для СЗМ) [2].

Целью данной работы является формирование зондов для атомно-силовой микроскопии с улучшенными геометрическими параметрами

острия методом ионно-стимулированного осаждения и их экспериментальное исследование.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе экспериментальные исследования по формированию зондов для АСМ 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 сканирующего зондового микроскопа Ntegra Vita (ЗАО «НТ-МДТ», Россия).

В работе в качестве подложки для проведения ионно-стимулированного осаждения использовался чип коммерческого АСМ-кантилевера NSG-11 (ЗАО «НТ-МДТ»), острие которого было сломано после интенсивного использования. 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, представляющий собой ряд концентрических окружностей диаметром от 100 до 10 нм. Ионно-стимулированное осаждение острия зонда производилось при следующих значениях параметров ФИП: время воздействия пучка в точке - 100 мкс, ток ФИП - 10 нА, ускоряющее напряжение пучка 30 кэВ. Количество проходов ФИП по шаблону выбиралось фиксированным, равным 2500. В ходе проведения процесса вакуум в рабочей камере поддерживался на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  Па. Контроль процесса формирования острия зонда осуществлялся методом РЭМ (рис. 1).

Таким образом, был сформирован зонд высотой около 7 мкм, радиусом закругления острия около 50 нм и аспектным соотношением 30:1. После проведения ионно-стимулированного осаждения зонд со сформированным острием устанавливался в микроскоп Ntegra Vita для проведения исследований.

В качестве объекта исследований была использована стандартная калибровочная решетка

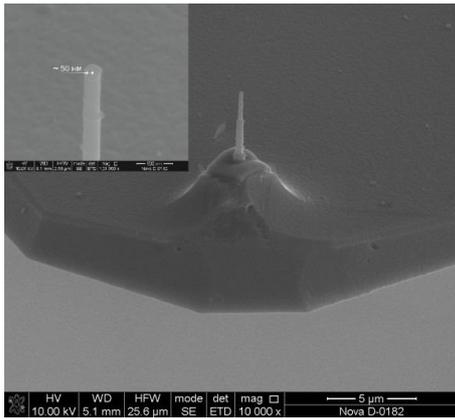


Рис. 1. РЭМ-изображение кантилевера NSG-11 с острием, сформированным методом ионно-стимулированного осаждения углерода

TGZ-3. Сначала профиль TGZ-3 исследовался в полуконтактном режиме с использованием стандартного АСМ-кантилевера (рис. 2а), а затем с использованием кантилевера модифицированного методом ФИП (рис. 2б).

Анализ результатов показывает, что применение модифицированного зонда позволило улучшить точность исследования профиля тестового объекта. Так паспортные значения ширины выступов TGZ-3 составляют  $1.5 \pm 0.01$  мкм, измеренные стандартным зондом –  $2.3 \pm 0.2$  мкм, модифицированным зондом –  $1.5 \pm 0.07$  мкм, паспортные значения периода решетки установлены  $3.0 \pm 0.01$  мкм, измеренные стандартным зондом –  $2.9 \pm 1.7$  мкм, модифицированным зондом –  $3.0 \pm 0.5$  мкм.

### Заключение

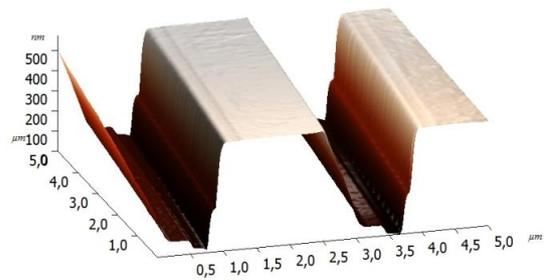
Таким образом, определено, что одним из важнейших параметров зонда АСМ, определяющих точность измерения профиля поверхности является аспектное соотношение острия. Показано, что применение метода ионно-стимулированного осаждения позволяет формировать острия зондов с заданными в широком диапазоне геометрическими параметрами. Экспериментально установлено, что долговечность сформированных зондов составляет около 120 циклов сканирования, тогда как у стандартных зондов – около 80 циклов.

## FABRICATION OF PROBES FOR ATOMIC FORCE MICROSCOPY USING FOCUSED ION BEAM-INDUCED DEPOSITION

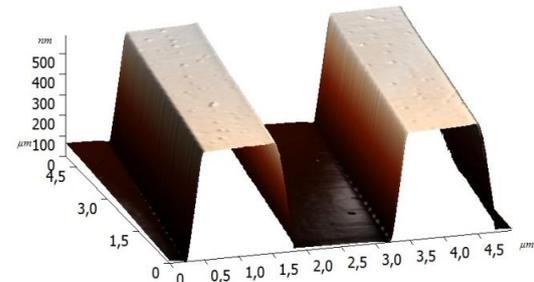
Alexey Kolomiitsev, Sergey Lisitsyn & Oleg Ageev

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Electronic Equipment Engineering, 2 Shevchenko str., 347900 Taganrog, Rostov region, Russia, askolomiitsev@sfedu.ru, lisitsyn.s.a@gmail.com, ageev@sfedu.ru

The paper presents the results of experimental studies on the formation of probes for atomic force microscopy using local ion-induced deposition method. Experimental samples of probes with a tip radius of 50 nm and an aspect ratio of 30:1 are made. It is shown that the use of such probes makes it possible to minimize the artifacts of the investigation, to improve the accuracy of measuring the surface relief. It has been established that the probes modified by ion-stimulated deposition have an increased durability in comparison with standard cantilevers. The prospects of the FIB method for the formation of the probe tips for atomic force microscopy are shown.



а



б

Рис. 2. АСМ-изображение калибровочной решетки TGZ-3: а – с использованием стандартного зонда АСМ б – с использованием зонда, сформированного методом ионно-стимулированного осаждения

Полученные результаты могут быть использованы для разработки зондов с улучшенными параметрами для различных задач зондовой диагностики поверхности твердых тел.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Проект № МК-6163.2016.8).

### Список литературы

1. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2006. 160 с.
2. Лучинин В.В. Нанотехнологии: физика, процессы, диагностика, приборы. М.: Физматлит. 2006. 522 с.
3. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G. // Microelectronics reliability. 2015. V. 55. P. 2131–2134.
4. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Serbu N.I., Smirnov V.A. // Russian Microelectronics. 2012. V. 41. № 1. P. 41–50.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА

С.Г. Купцов<sup>1)</sup>, Ф.Г. Нешов<sup>2)</sup>, А.Ф. Кокорин<sup>3)</sup>, Р.С. Магомедова<sup>4)</sup>, И.С. Бахтеев<sup>5)</sup>, Е. А. Никопенко<sup>6)</sup>  
<sup>1-6)</sup>Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина,  
 пр. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия,  
 1, 3, 4, 6) *matu@mail.ru*, 2) *neshov@mail.ru*, 5) *igorks2008@yandex.ru*

В работе предложены способы получения графена и алмаза путем облучения пирографита аргоном. Рентгенографически достоверно доказано образование графена и алмаза в результате облучения.

### Введение

В 2010 году Константин Новоселов и Андрей Гейм, выпускники Московского физико-технологического института (МФТИ), будучи сотрудниками университета г. Манчестер (Великобритания) получили Нобелевскую премию по физике за создание принципиально нового материала - графена, а также за исследование его свойств. Новоселов К. и Гейм А. получили графен механическим расщеплением высококонцентрированного пиролизованного графита (метод скотча).

### Основная часть

Исследование свойств графена показало [1] возможность создания полностью углеродной наноэлектроники: сверхплотной, с хорошей теплопроводностью, высоким быстродействием, атомных размеров электронных элементов, повышенной прочностью, малыми размерами, долговечных и др.

Основные свойства графена:

- теплопроводность графена 5300 Вт/м·К, примерно в 30 раз больше кремния;
- обладает высокой подвижностью зарядов  $2 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/В·с, примерно на два порядка больше, чем у кремния, а значит высокой электропроводностью.

В настоящее время известно более десяти способов получения графена [2].

В настоящей работе для получения графена использовали энергетические потоки высокой плотности: лазерное излучение (режим: напряжение на лампе накачки – 350 В, длительность импульса – 5 мс, частота импульса – 8 Гц, защитный газ – аргон, форма импульса – прямоугольный, скорость линейного перемещения – 1.5 мм/с), дуговой нагрев. Искровая обработка проводилась на установке «Элитрон – 52А», режим РС, I = 48 А, U = 30 В, частота 50 Гц. Пирографит подвергался облучению данными видами воздействия в инертной среде (аргон). Полученные пленки анализировались на Рамановском микроскопе-спектрометре «U-1000», в качестве возбуждающего источника использовался лазер с длиной волны 532 нм, с чувствительностью до  $10^{-12}$  м, диапазоном измерения (50-4000) см<sup>-1</sup>, с временем экспозиции 30 с, размером пучка 1 - 2 мкм. Анализ проводился в Институте высокотемпературной электрохимии УРО РАН (г. Екатеринбург), в центре коллективного пользования «Состав вещества».

Результаты анализа приведены на рис. 1-3, из которых следует, что графен образуется в двух случаях, а именно, при обработке пирографита

дуговым и лазерными лучом (рис. 1, 2). Причем в случае обработки дуговым лучом в пленке образуется большое количество алмаза (рис. 2).

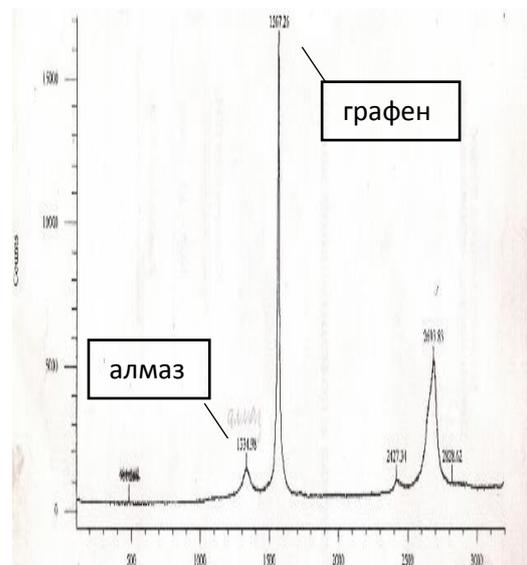


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния после обработки пирографита лазерным излучением

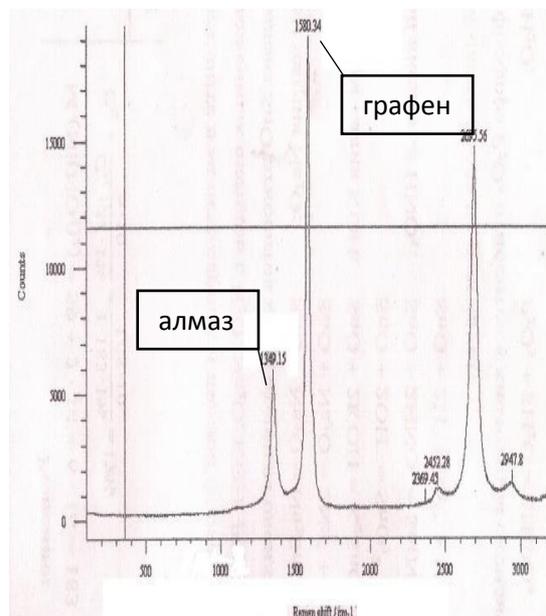


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния при обработке пирографита дуговым источником тепла

При обработке пирографита лазерным лучом в осажденной пленке наблюдаются лишь следы

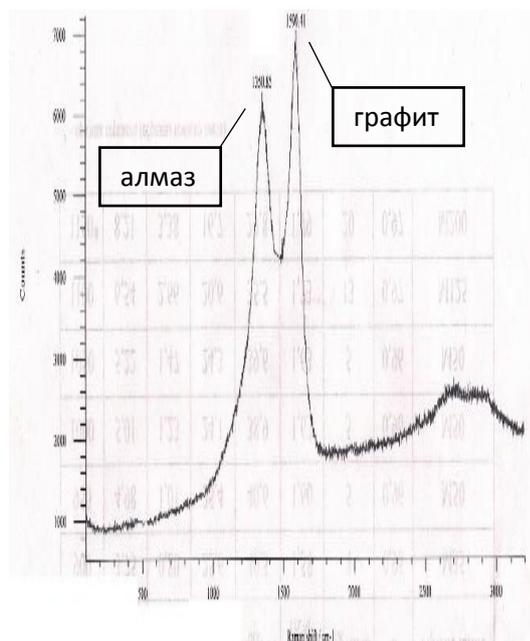


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеивания при обработке пирографита после электроискровой обработки

алмаза. Сказанное, видимо, можно объяснить тем, что термодинамическая неравномерность в случае лазера больше, чем в случае дугового луча. Данное предположение косвенно подтверждается тем, что при электроискровой обработке пирографита в осажденной пленке определяется только алмаз и графит (рис. 3). Данный вывод следует из свойств дуги: температура  $T \sim 10^4$  К,  $P \sim (2 - 5) \cdot 10^5$  Па; лазерного излучения: температура нагреваемой поверхности  $T = (10^4 - 10^5)$  К, давление на поверхности при обработке лазерным лучом  $P \sim (10^5 - 10^6)$  Па и искрового излучения на фронте волны (температура  $T$  до  $10^5$  К, давление  $P$  до  $10^{10}$  Па). Здесь же необходимо отметить, что ширина фронта волны искры не превышает несколько микрометров.

### Заключение

Лазерная и дуговая обработка пирографита приводит к образованию графена и алмазных структур. В случае электроискровой обработки мы смогли получить только графит и алмаз.

### Список литературы

1. Губин С. П., Грачев С. В. Графен и родственные наноструктуры углерода. М.: Либроком, 2012. 104 с.
2. Хорошавин Л. Б. Диалектическое развитие технологических наук и конвергентных технологий (часть 2).

## METHODS FOR PRODUCING PYROLYTIC GRAPHITE

S.G. Kuptsov<sup>1</sup>), F.G. Neshov<sup>2</sup>), A.F. Kokorin<sup>3</sup>), R.S. Magomedova<sup>4</sup>), I.S. Bakhteev<sup>5</sup>), E.A. Nikopenko<sup>6</sup>)

<sup>1-6</sup>) Ural federal university, 19 Mira ave., 620002 Ekaterinburg, Russia

<sup>1, 3, 4, 6</sup>) [matu@mail.ru](mailto:matu@mail.ru), <sup>2</sup>) [neshov@mail.ru](mailto:neshov@mail.ru), <sup>5</sup>) [igorks2008@yandex.ru](mailto:igorks2008@yandex.ru)

In this paper, we propose methods for producing graphene and diamond by irradiation of pyrographite in argon. X-ray graphically proved the formation of graphene and diamond by irradiation. Laser and arc treatment pyrographite leads to the formation of graphene and diamond. In the case elektrostroy processing, we were able to obtain talc, graphite and diamond.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ С ВЕЩЕСТВОМ. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

А.Я. Лейви, А.П. Яловец  
Южно-Уральский государственный университет,  
пр. Ленина 76, 454080 Челябинск, Россия, leiviai@susu.ru

В данной работе были проведены экспериментальные и численные исследования влияния предварительной обработки на адгезию материала пленки с материалом подложки. Показано, что предварительная обработка поверхности материала подложки КПП способствует увеличению адгезии пленки и подложки не только за счет увеличения поверхности контакта слоев, но и за счет изменения поля остаточных напряжений. Таким образом, максимальная адгезия пленки и подложки может быть достигнута за счет оптимизации рельефа поверхности подложки с учетом свойств материалов (упругих, тепловых) с целью уменьшения роли растягивающих напряжений.

### 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.

Одной из основных задач материаловедения является увеличение адгезии материала пленки с материалом подложки. Хорошо известно [1], что на адгезию пленки с материалом подложки влияет множество факторов: шероховатость поверхности [2], состояние поверхности [3] (загрязнения, окисные пленки, адсорбция газов), способы нанесения пленок и др. Согласно [1-3] шероховатость поверхностей влияет на адгезионное взаимодействие пленок как в процессе их формирования, так и при их отрыве. Адгезионная прочность прямо пропорциональна площади фактического контакта [1]. Увеличить площадь фактического контакта можно за счет увеличения шероховатости поверхности.

Согласно [4, 5] обработка электронными, ионными пучками, интенсивными плазменными потоками может приводить к уменьшению, или увеличению шероховатости поверхности, в зависимости от параметров обработки и исходного состояния поверхности.

Для исследования влияния исходной шероховатости подложки на адгезию системы пленка-подложка, подложку предварительно обрабатывали КПП

### Результаты исследований

В качестве объекта исследования использовались образцы углеродистой стали Ст 8 в виде пластин размером 50x50 мм и толщиной 3 мм. Исходная шероховатость  $R_z=1.5$  мкм.

Обработка проводилась на установке по генерации КПП с параметрами: плазмообразующее вещество – азот; длительность импульса – 100 мкс, скорость плазменного потока  $(1-2) \cdot 10^4$  м/с; плотность поглощенной энергии 25 Дж/см<sup>2</sup>.

В результате обработки мишени КПП на ее поверхности, аналогично [6], наблюдается сильно развитый волнообразный рельеф. Шероховатость

поверхности при этом возрастает до  $R_z=10$  мкм, характерная длина волны возмущения поверхности составляет 100-500 мкм.

После обработке КПП мишени на ее поверхность наносилась медная пленка методом магнетронного напыления. Толщина пленки 10-20 мкм.

На рис.1. представлена поверхность образца после обработки КПП и нанесения медной пленки. Из данного рисунка видно, что в той области, где поверхность не была обработана КПП, наблюдается «вздутие» и отшелушивание пленки.

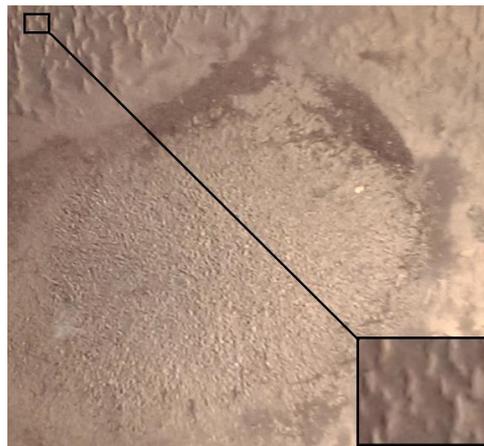


Рис. 1. поверхность образца после обработки КПП и нанесения медной пленки

Также следует отметить, что при предварительной обработке низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками поверхности подложки в режимах сглаживания микрорельефа поверхности (время обработки 1-2 мкс, плотность вложенной энергии до 20 Дж/см<sup>2</sup>) наблюдается свободное отслаивание пленки.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что адгезия материала пленки с материалом подложки увеличивается с увеличением шероховатости поверхности.

Для объяснения полученных экспериментальных данных рассмотрим формирование полей напряжений в системе пленка-подложка.

Для численного моделирования генерации остаточных напряжений при обработке материалов потоками энергии широко обычно применяет-

ся поэтапный метод, выделяющий этапы термического и механического анализа [7]. При этом на первом этапе описывается выделение энергии пучка и последующая теплопроводность в веществе мишени, которое остается неподвижным во время расчета, на втором этапе решается задача движения вещества мишени вследствие теплового расширения. Подобные расчеты проводятся с помощью конечно-элементных пакетов, например, ABAQUS или LS-DYNE.

В данной работе на основе двумерного осесимметричного моделирования проведено исследование остаточных напряжений в мишени после лучевой обработки мишени, представляющей собой железную подложку, с нанесенным на нее медным покрытием толщиной 20 мкм. Задача исследования состояла в определении роли геометрии границы пленки и подложки в формировании полей остаточных напряжений после лучевой обработки. Формирование полей остаточных напряжений находилось путем численного решения стандартной системы уравнений МСС для упругопластических течений [8] от момента кристаллизации расплава, до полного охлаждения. Для описания пластических течений использовалась модель Прандтля-Рейса [9]. Система уравнений МСС решалась в лагранжевых переменных методом [10]. Более детальное описание этого метода дано в [11].

Поскольку площадь сечения электронного пучка с однородной плотностью тока составляет порядка  $10 \text{ см}^2$ , выберем в качестве расчетной области участок мишени с радиусом 1 мм и общей толщиной 200 мкм. Выбор радиуса расчетной области обусловлен необходимостью задания возмущения границы раздела покрытия и подложки, длина волны которого при плазменной обработке составляет порядка 300-800 мкм. Толщина мишени выбрана так, чтобы в течение времени охлаждения мишени (~100 мкс) температурный градиент на тыльной стороне мишени был близок к нулю. Границы свободной и тыльной поверхностей были свободными, на боковой границе нулю полагалась только радиальная компонента скорости. Тыльная сторона расчетной области поддерживалась при температуре 300 К, остальные границы полагались адиабатическими.

Начальное поле температуры бралось из расчета по программе BETA IN [12] на момент кристаллизации. При этом температура свободной поверхности составляла 1350 К, область нагрева составляла 30 мкм, за которой температура мишени была равна 300 К.

Время прослеживания формирования остаточных напряжений определялось условием уменьшения массовой скорости в мишени до значений, меньших 1 мм/с (в начальный момент времени максимальная скорость составляла несколько см/с). В этом случае максимальная температура мишени не превышала 500 К, а поля напряжений в пленке и в прилегающей к границе области подложки остаются постоянными. Данное состояние рассматриваемой системы достигается за время ~100 мкс.

Прежде всего, были проведены исследования формирования полей остаточных напряжений

для случая плоской границы раздела покрытия и подложки. Этот случай соответствует нанесению пленки на полированную поверхность без плазменной обработки подложки.

Поле остаточных напряжений  $\sigma_{rr}$  для этого случая приведено на рис. 1а (см. также рис 2, кривая 1). Поскольку в случае плоской границы раздела пленки и подложки в силу однородности термодинамических параметров мишени в радиальном направлении радиальные деформации отсутствуют,  $\sigma_{rz} = 0$ ,  $\sigma_{\theta\theta} \approx \sigma_{rr}$ . Поскольку свободная и тыльная поверхности были свободными, то к моменту охлаждения мишени  $\sigma_{zz} \approx 0$ .

Из данного рисунка видно, что в медном покрытии величина растягивающих напряжений составляет чуть менее 70 МПа, в то время как в прилегающей к границе раздела железе растягивающие напряжения составляют 180 МПа, причем область растягивающих напряжений в железе превышает 10 мкм. Такое большое различие напряжений в меди и железе обусловлено, главным образом, большим различием температурных коэффициентов расширения. Линейный температурный коэффициент расширения меди при температуре 800 К на 20% больше, чем в железе при той же температуре. Если вблизи границы напряжения в железе превысят некоторое критическое значение, то возникнут течения слоев железа вдоль границы, что приведет к разрыву связи между пленкой и подложкой, то есть к отслоению покрытия. Именно этот результат и наблюдается в эксперименте при формировании покрытия на гладкой поверхности.

При обработке подложки КПП на ее поверхности формируется волнообразный рельеф. Поскольку после нанесения пленки на подложку и обработки НСЭП данная система становится неоднородной в радиальном направлении, то возникают радиальные течения, которые стремятся минимизировать образование растягивающих напряжений. Как видно из рис. 1б, с, область больших растягивающих напряжений уменьшилась, то есть появились локальные участки с существенно меньшими значениями растягивающих напряжений вблизи границы и имеющие существенно меньшие размеры, чем в случае плоской границы. Данные участки являются областями закрепления покрытия на подложке. Из рис. 2б, с видно, что количество таких участков увеличивается с уменьшением длины волны возмущения поверхности.

На рис. 3 даны распределения поля напряжения  $\sigma_{rr}$  в зависимости от глубины на разных радиусах мишени. Видно, что существуют области, где напряжения остались такими же, как и в случае плоской границы, но в то же время есть области, где напряжения уменьшились как по величине, так и по области их локализации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что предварительная обработка поверхности материала подложки КПП способствует увеличению адгезии пленки и подложки не

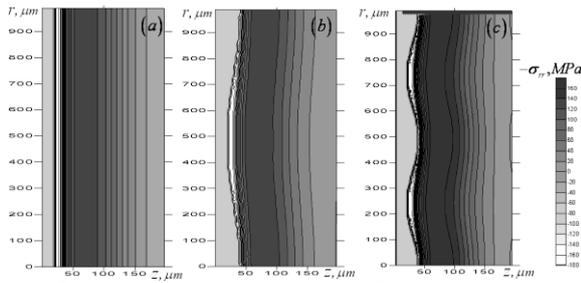


Рис. 2. Поля остаточных напряжений в системе пленка-подложка (Cu+Fe) после обработки электронным пучком. Толщина медной пленки  $a_0=20$  мкм: а - плоская граница пленки и подложки; возмущенная по гармоническому закону граница (амплитуда возмущения 10 мкм); б - длина волны  $\lambda=1000$  мкм; в -  $\lambda=500$  мкм

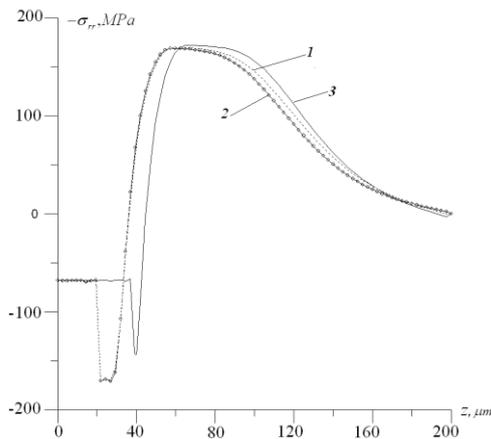


Рис. 3. Распределение остаточных напряжений по глубине системы пленка-подложка (Cu+Fe). Кривая 1 – невозмущенная граница (рис. 1а), возмущенная граница (рис. 1с): 2 –  $\lambda=250$  мкм; 3 –  $\lambda=500$  мкм

только за счет увеличения поверхности контакта слоев, но и за счет изменения поля остаточных напряжений. Отсюда следует вывод, что максимальная адгезия пленки и подложки может быть достигнута, в том числе, и за счет оптимизации рельефа поверхности подложки с учетом свойств материалов (упругих, тепловых) с целью уменьшения роли растягивающих напряжений.

### Заключение

В данной работе были проведены экспериментальные и численные исследования влияния предварительной обработки на адгезию материала пленки с материалом подложки. Показано, что предварительная обработка поверхности мате-

риала подложки КПП способствует увеличению адгезии пленки и подложки не только за счет увеличения поверхности контакта слоев, но и за счет изменения поля остаточных напряжений.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно-исследовательская работа ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ), проводимая в рамках государственных заданий (2017122-GZ)

### Список литературы

1. Kinloch A.J. Adhesion and Adhesives: Science and Technology. Springer Science & Business Media. 1987. 441 p.
2. Soo Hong Kim, Sun Woong Na, N.-E. Lee, Yun Woo Nam, Young-Ho Kim. Effect of surface roughness on the adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by inductively coupled oxygen plasma. // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 2072 – 2079.
3. Ju Dy Lim, Pui Mun Lee, Daniel Min Woo Rhee, Kam Chew Leong, Zhong Chen. Effect of surface treatment on adhesion strength between magnetron-sputtered copper thin films and alumina substrate. // Applied Surface Science. 2015. V. 355. P. 509–515.
4. 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.
5. Leyvi A.Ya., Yalovets A.P., Krasnikov V.S. // High Temperature Material Processes. 2013. V. 17. № 1. P. 15–23.
6. 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. V. 8, № 3. P. 519–523.
7. Zain-ul-Abdein M., Nelias D., Jullien J.F., Deloison D. 2009. V. 209. P. 2907–2917.
8. Уилкинс М.Л. Расчет упругопластических течений. В кн. Вычислительные методы в гидродинамике. Мир, 1967. 384 с.
9. Рейс А. Учет упругой деформации в теории пластичности. Теория пластичности. М.: изд. иностр. лит., 1948. 260 с.
10. Яловец А. П. Расчет течений среды при воздействии интенсивных потоков заряженных частиц. // Журнал прикладной механики и технической физики. 1997. № 1. С. 151-166.
11. Лейви А.Я., Яловец А.П. Моделирование воздействия интенсивных плазменных потоков на вещество. Челябинск, 2016. 111 с.
12. 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.

## INTERACTION OF CONCENTRATED ENERGY FLOWS WITH SUBSTANCE. NUMERICAL EXPERIMENT

A.Ya. Leyvi, A.P. Yalovets

<sup>1)</sup>South-Ural State University, Physical Department, 76 Lenina, 454080 Chelyabinsk, Russia, leyvy@mail.ru

In this paper, experimental and numerical studies were carried out. The effect of pretreatment on the adhesion of the film material to the substrate material was investigated. It is shown that the preliminary treatment of the surface of the substrate material of the PPC increases the adhesion of the film and the substrate not only by increasing the contact surface of the layers, but also by changing the residual stress field. Thus, maximum adhesion of the film and substrate can be achieved by optimizing the topography of the substrate surface, taking into account the properties of materials (elastic, thermal) in order to reduce the role of tensile stresses.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ТИТАНОВОЙ МИШЕНЬЮ В РЕЖИМЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

С.Д. Лещик, П.И. Шупан, М.Ю. Серенко

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, s.lesh@grsu.by

Методом атомно-силовой микроскопии изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с титаном. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 80 нм. С привлечением метода оптической микроскопии исследована поверхность мишени после серии импульсов лазерного воздействия. Выявлено, что поверхность титановой мишени вокруг кратера, полученного импульсной лазерной абляцией, структурируется.

### Введение

Наночастицы представляют большой интерес в химии, биологии, физике, медицине в связи с тем, что открылись новые перспективные возможности синтеза и исследования их характеристик. Спектр применения наночастиц весьма широк [1-4]. Известно, что наночастицы металлов используются как красители, оптические сенсоры, контрастные вещества в медицине. Наночастицы оксидов металлов и различные полупроводниковые наночастицы применяют как фотокатализаторы, флуоресцентные метки, агенты при очистке воды. Самые разнообразные наночастицы применяются как ультрадисперсные модификаторы гальванических покрытий, присадки к маслам и другим техническим жидкостям [4-6]. В пищевой промышленности насчитывается сотни продуктов питания с нанодобавками [2]. Таким образом, номенклатура востребованных ультрадисперсных частиц весьма широка. При этом распространенным случаем является использование наночастиц в жидких средах, и, соответственно, удобно иметь универсальные способы получения наносуспензий. Одним из таких способов является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердофазных материалов в жидкости. При этом, варьируя технологические режимы лазерного воздействия, материал мишени и жидкую среду можно получать различные по составу, размеру и свойствам нанодисперсные продукты в жидкости [7-9]. В связи с этим, формирование теоретических и технологических основ использования метода ИЛА для синтеза наночастиц и наносуспензий путем накопления и систематизации экспериментальных данных представляется весьма актуальным. Целью данной работы явилось изучение характеристик продуктов импульсной лазерной абляции титана в жидких средах.

### Методика и техника эксперимента

Абляцию проводили излучением второй гармоники неодимового лазера LS-2147 с длиной волны 532 нм. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения лазерной абляции твердофазных веществ в жидких средах, состоящая из лазера, работающего в импульсном режиме, оптической фокусирующей системы и кюветы, описана в литературе [7, 8]. Для исключения излучения лазера на основной частоте используется светофильтр СЗС-23 при работе на

второй гармонике излучения. Экспозиция при частоте следования лазерных импульсов 10 Гц составляла 30 минут, что соответствует 18000 импульсам. Плотность мощности излучения порядка  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Длительность импульса составляла 16 нс. Лазерное излучение фокусировалось на мишень, находящуюся в жидкости, в пятно диаметром до 0.5 мм.

В качестве материала мишени использовали титан. В качестве жидкой среды использовали дистиллированную воду и этанол (95%).

Исследования габитуса и размерных характеристик частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Подготовка образцов представляла собой нанесение полученной при абляции суспензии на поверхность кварцевого стекла с последующим высушиванием.

### Результаты

Нами исследован габитус и размерные характеристики частиц, генерированных методом импульсной лазерной абляции титана в воде и этаноле. Установлено, что при абляции титана в этаноле и воде формируются частицы по форме близкие к сферическим с размером преимущественно до 80 нм. Характерный вид частиц, полученных при абляции титана, приведен на рисунке 1.

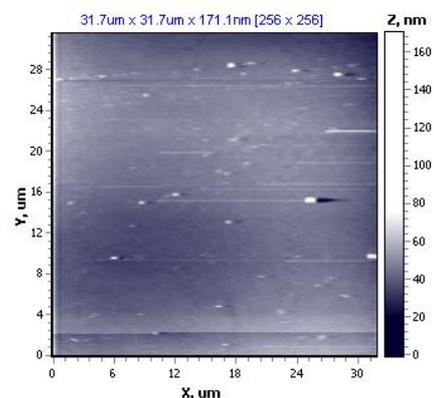


Рис. 1. АСМ-изображение частиц, полученных при ИЛА титана в жидкой среде

Продукты абляции титана образуют суспензию, достаточно устойчивую к агрегатированию, что подтверждается практически неизменным

размерным распределением взвешенных в жидкости частиц (рис. 2) на протяжении длительного промежутка времени.

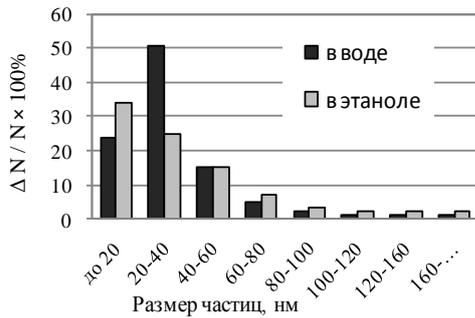


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам частиц, полученных при абляции титана в жидкой среде лазерными импульсами с длиной волны 532 нм и плотностью мощности излучения  $2,9 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>

Из представленных результатов видно, что при абляции титана наносекундными импульсами в водной среде при прочих равных условиях образуются более крупные частицы, чем при абляции в среде этанола. Так, например, спиртовая наносuspension содержит почти 35 % частиц с размером до 20 нм, в то время как водная – около 25 %. При этом пик на гистограмме распределения частиц по размеру для водной наносuspension наблюдается в диапазоне размеров частиц от 20 до 40 нм. При абляции же в спирте доля частиц с размером до 20 нм самая большая. Различия в размерных характеристиках продуктов абляции титановой мишени могут быть следствием влияния жидкой среды на протекание процесса формирования частиц. Формирующиеся при абляции в жидкой среде металлические частицы, обладая большой удельной поверхностью, в условиях высоких температур могут активно взаимодействовать с парами жидкости. При абляции в воде формируются частицы нестехиометрического оксида титана [10], характеризующиеся большим размером, чем металлические частицы. При абляции титана в этаноле преимущественно образуются металлические частицы с меньшим средним размером. Содержание оксидов при этом невелико [10]. Не исключено образование карбидов титана. Таким образом, проведение абляции в различных жидкостях дает возможность управления химическим составом образующихся частиц, однако, с точки зрения отработки технологии, процесс требует более детального исследования. Полученные нами данные по размерным характеристикам частиц согласуются с данными других авторов [10-12], изучающих продукты абляции различных веществ в вакууме, газообразных и жидких средах. В тоже время нами не получено бимодального распределения продуктов абляции титана в жидких средах, как описано в работе [10].

При абляции металлов в водной среде могут активно образовываться оксиды, размер частиц которых больше, чем размер металлических продуктов абляции. Экспериментальные данные подтверждают это. На гистограммах размерного

распределения продуктов абляции в водной среде всех исследованных нами металлов пик распределения смещен в сторону больших частиц по сравнению с аналогичным распределением продуктов абляции в этаноле.

Поверхности мишеней после воздействия лазерного излучения исследовали методом оптической микроскопии. На рисунке 3 приведено характерное изображение кратера, образовавшегося на поверхности титановой мишени под воздействием серии из 500 импульсов лазерного излучения.

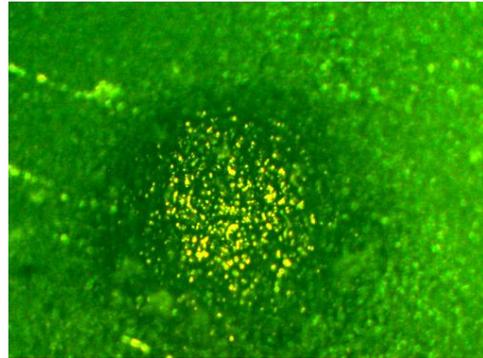


Рис. 3. Изображения кратера, полученного воздействием серии наносекундных импульсов лазерного излучения на поверхность титана

Лазерная абляция титана не вызывает образования капель расплава вокруг кратера, термических трещин на поверхности мишени, что наблюдались авторами [13] при абляции никеля. Форма кратера на титановой мишени близка к окружности, дно – неровное. Выявлено, что вокруг кратера поверхность мишени структурируется (рис. 4), начальный рельеф поверхности не просматривается.

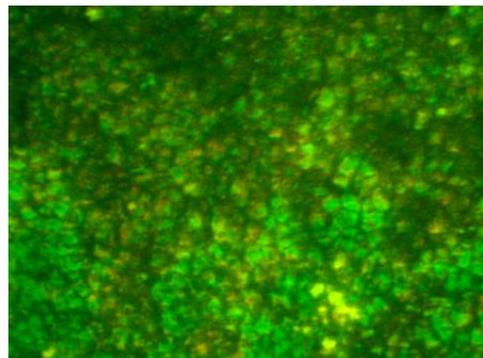


Рис. 4. Микрофотография поверхности титана вблизи кратера, полученного воздействием серии лазерных импульсов

Вокруг кратера поверхность меняет окраску, что может быть обусловлено как образованием тонкой пленки оксида титана – рутила TiO<sub>2</sub>, так и плазмонными колебаниями в сформированных структурах [14]. Полученные данные согласуются с результатами других авторов [14].

## Заключение

Изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с титаном в жидкой среде. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 80 нм. Показано, что при прочих равных условиях методом ИЛА титана в этаноле формируются частицы меньшего размера, чем при абляции в дистиллированной воде. Выявлено, что поверхность титановой мишени вокруг кратера, полученного после серии импульсов лазерного излучения, структурируется.

Работа выполнена в рамках задания 2.25 Государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

## Список литературы

1. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 7. С. 673-718.
2. Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Д.Н., Рогаткин Д.А. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра // Альманах клинической медицины. 2010. № 22. С. 10-16.
3. Поул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. 336 с.
4. Лещик С.Д. Кинетика кристаллизации композиционного покрытия для режущего и бурильного инструмента на основе электролитического хрома и ультрадисперсных наполнителей // Горная механика. 2006. № 3. С. 16-20.
5. Лещик С.Д. Структура электролитического хрома, модифицированного дисперсными порошками // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5. № 2. С. 52-55.
6. Лещик С.Д., Шупан П.И., Лежава А.Г. Электроосаждение хрома из наноэлектролитов, полученных с использованием технологий лазерной абляции твердодвухфазных материалов в водной среде // Весн. ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2015. № 1. С. 13-19.
7. 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.
8. 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.
9. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьсько 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.
10. 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.
11. Казакевич П.В. и др. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 10. С. 951-956.
12. Barmina E.V. et al. Laser-assisted generation of gold nanoparticles and nanostructures in liquid and their plasmonic luminescence // Applied Physics A. 2014. № 2. P. 747-752.
13. Лещик С.Д. и др. Синтез наночастиц методом лазерной абляции металлических материалов в жидкости в режиме наносекундных импульсов // Весн. ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2016. Т. 6. № 2. С. 44-53.
14. Бармина Е.В. и др. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 1012-1020.

## FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN THE INTERACTION OF LASER RADIATION WITH A TITANIUM TARGET IN THE MODE OF NOSECOND PULSES

S. Leshchyk<sup>1)</sup>, P. Shupan<sup>1)</sup>, M. Serenko<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko str., 230023 Grodno, Belarus, s.lesh@grsu.by

The purpose of this work was to study the characteristics of the structures obtained by pulsed laser ablation of titanium in liquid media. Titanium was used as the target material. Distilled water and ethanol were used as a liquid medium. The size characteristics and the habitus of particles obtained by the interaction of pulsed laser radiation with titanium were studied by atomic-force microscopy. It was found that in this case, round-shaped particles with a size predominantly up to 80 nm are formed. Using the method of optical microscopia, the target surface was studied after a series of pulses of laser action. It was revealed that the surface of a titanium target around a crater obtained by pulsed laser ablation is structured.

## СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКОВЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ КЕРАМИК $MgF_2$ И $MgF_2(W)$

В.М. Лисицын<sup>1)</sup>, Ж.Т. Карипбаев<sup>2)</sup>, Д. Мусаханов<sup>2)</sup>, Л.А. Лисицына<sup>3)</sup>, А.К. Даулетбекова<sup>2)</sup>,  
А.Т. Акилбеков<sup>2)</sup>, М.Г. Голковский<sup>4)</sup>, А.А. Мархабаева<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Россия, [lisitsyn@tpu.ru](mailto:lisitsyn@tpu.ru)

<sup>2)</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,  
Астана, Казахстан, [alma\\_dauletbek@mail.ru](mailto:alma_dauletbek@mail.ru)

<sup>3)</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, Россия, [lisitsyna@mail.ru](mailto:lisitsyna@mail.ru)

<sup>4)</sup>НИИ ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>5)</sup>Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

В работе представлены результаты по синтезу керамик  $MgF_2$ , чистых и активированных окислами поливалентных ионов. Синтез образцов проводился с использованием в качестве нагревателя мощного потока электронов. Был проведен рентгеноструктурный анализ керамик, показавший образование кристаллитов. Степень кристалличности увеличивается с введением активатора. Наблюдалась активаторная люминесценция.

### Введение

Керамика является перспективным материалом для использования в различных областях техники, в том числе и в оптике [1-3]. Оптическая керамика, в отличие от монокристаллов механически изотропна и более прочна, зерна керамики разориентированы, поэтому свойства их изотропны. Направление решеток все время меняется: нет плоской спаянности, двойного лучепреломления. Интерес представляет оптическая керамика на основе  $MgF_2$ . Кристаллы  $MgF_2$  могут быть выращены высокой степени чистоты и совершенства. Кристаллы имеют ширину запрещенной зоны 12.3 эВ [4] обладают пропусканием в широкой УФ области спектра вплоть до 11.5 эВ, уступая по этой характеристике только кристаллу LiF. Имеются уже применения такой керамики [5-7]. Керамики  $MgF_2$  так же как и LiF являются редкими материалами для изготовления оптики для работы в УФ области спектра, активных элементов лазеров, сцинтилляторов, дозиметров. В LiF хорошо входят активаторы (ионы поливалентных металлов). Очевидно, активаторы могут входить и в близкий к нему по свойствам  $MgF_2$ .

Однако существует большая разница в синтезе активированных LiF и  $MgF_2$ . Температура плавления  $MgF_2$  - 1263 К (LiF - 848 С). Вакуумные нагревательные печи способны поддерживать температуру в камере до 2000 К. Открытые нагревательные печи поддерживают температуру нагрева до 1000 К. Для введения активаторов – поливалентных ионов, синтез должен проводиться в воздушной атмосфере. Поливалентные ионы образуют летучие соединения с фтором, в вакууме они выводятся из расплава. Необходимо введение со-активаторов - OH, O, которые препятствуют образованию летучих соединений активатора со фтором, способствуют вхождению ионов активатора в решетку, компенсируя различие в размерах катионов. Таким образом, синтез кристаллов  $MgF_2$  с активаторами – поливалентными ионами в воздушной атмосфере невозможен. Поэтому для синтеза нужно найти возможность использования нестандартного нагревателя. Та-

ким нагревателем может служить мощный поток электронов, выведенный на воздух.

В настоящей работе представлены результаты исследования керамики на основе активированного ионами вольфрама  $MgF_2$ , синтезированной в воздушной атмосфере с использованием в качестве нагревателя мощного потока электронов.

### Основная часть

Изготовление образцов проводилось с использованием в качестве нагревателя мощного потока электронов. В шихту из порошка  $MgF_2$  добавлялся для активации оксид вольфрама ( $WO_3$ ) и со-активатор в виде гидроксида лития (LiOH) с весовыми концентрациями от 0.05 до 0.3%.

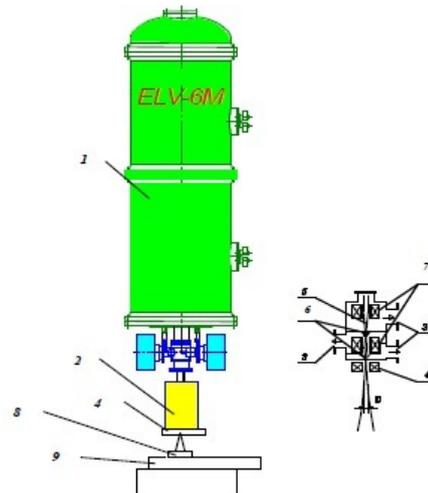


Рис.1. Схема электронного ускорителя ЭЛВ-6

Поток электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18 кВт на  $cm^2$  от ускорителя ЭЛВ-6, который сканировал вдоль конструкции со скоростью  $1\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$  и с сечением у поверхности тигля  $1\text{ см}^2$  в течение 1 с плавил шихту, которая после воздействия быстро застывала, образуя керамический образец с заданным по шихте соотношением примесей.

После однократного облучения всей поверхности конструкция охлаждалась

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов керамики проводился с использованием дифрактометра D8 ADVANCE ECO с рентгеновской трубкой с Cu – анодом и графитовым монохроматором. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}110^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ . Количественное соотношение фаз определяется в программе TOPAS 4.2.

Полуширины измеренных рефлексов использовались для определения размеров кристаллитов и микронапряжений в образце, а отношение интегральной интенсивности рефлексов к полной интенсивности рентгенограммы для оценки степени кристалличности образца.

Во всех исследованных образцах керамики обнаруживается фаза  $\text{MgF}_2$  тетрагональной структуры с характерными значениями параметра решетки.

В активированных вольфрамом образцах при синтезе формируются кристаллы вольфрама, магния. Магниева кристаллическая фаза обнаруживается и в некоторых не активированных образцах. В целом все активированные образцы керамики характеризуются высокой степенью содержания кристаллической фазы. Размеры кристаллитов  $\text{MgF}_2$  во всех активированных образцах находятся в пределах 60-160 нм, тогда как в не активированных – около 20 нм.

Спектры фотолюминесценции керамик фторида магния измерены на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Активаторное свечение в

исследованных нами активированных керамиках  $\text{MgF}_2$  возбуждается в области 200-300нм, спектр свечения зависит от активатора и его концентрации.

### Закключение

Показана возможность синтеза керамики на основе фторида магния, синтезирована керамика на основе фторида магния с вольфрамом в качестве активатора. Установлены основные характеристики люминесценции керамики на основе фторида магния с вольфрамом в качестве активатора

### Список литературы

1. Третьяков Ю.Д.. Керамика в прошлом, настоящем и будущем. Статьи Соросовского журнала. Химия. 1998. 250 с.
2. Третьяков Ю.Д.. Керамика – материал будущего. М.: Знание, 1987. 48 с.
3. Басиев Т.Т. // Известия РАН. Сер. хим. 2008. № 5. С. 863-872.
4. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. 148 с
5. Stepanov A.L. et al. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. № 2. P. 151–153.
6. Martinù P. // Vacuum. 1985. V. 35. № 12. P. 531–535.
7. Колешко В.М. и др. Распыляемые мишени из фторидных соединений для получения пленок высокотемпературных полупроводников. Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 4. С. 45–50

## SYNTHESIS BY ELECTRON BEAM TECHNOLOGY $\text{MgF}_2$ and $\text{MgF}_2$ (W) CERAMICS

V. Lisitsyn<sup>1)</sup>, Zh. Karipbayev<sup>2)</sup>, D. Musakhanov<sup>2)</sup>, L. Lisitsyna<sup>3)</sup>, F. Dauletbekova<sup>2)</sup>,  
A. Akilbekov<sup>2)</sup>, M. Golkovskii<sup>4)</sup>, A. Markhabayeva<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>National Research TPU, Tomsk, Russia

<sup>2)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian national University, Astana, Kazakhstan

<sup>3)</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

<sup>4)</sup>JINP SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>5)</sup>al-Farabi National State University, Almaty, Kazakhstan

The work presents the results on the synthesis pure and activated by oxides of polyvalent ions f  $\text{MgF}_2$  ceramics. The synthesis of the samples was carried out using a powerful electron beam as a heater. An X-ray diffraction analysis of the ceramic was performed, which showed the formation of crystallites. The degree of crystallinity increases with the introduction of the activator. Activator luminescence was observed

## ВЛИЯНИЕ «ГОРЯЧИХ» УСЛОВИЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ZnSe В СЛОЯХ SiO<sub>2</sub>

М.А. Моховиков<sup>1</sup>), Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>), О.В. Мильчанин<sup>1</sup>),  
И.Н. Пархоменко<sup>2</sup>), Л.А. Власукова<sup>2</sup>), Е. Wendler<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Университет имени Ф. Шиллера, Йена, Германия

В работе продемонстрирована возможность формирования в слоях SiO<sub>2</sub> наноразмерных кластеров ZnSe как сразу после имплантации в «горячих» (550°C) условиях, так и после высокотемпературного отжига (1000°C, 3 мин в атмосфере аргона). Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию мелких (2-15 нм) нанокластеров уже сразу после имплантации ионов цинка и селена. В результате последующей термообработки происходит структурная перестройка и увеличение размеров кластеров (до 80 нм). Методом комбинационного рассеяния света регистрируется полоса при 251-256 см<sup>-1</sup>, обусловленная рассеянием на продольном оптическом фоне (LO мода) кристаллического ZnSe.

### Введение

Большой интерес вызывают исследования в области создания новых светоизлучающих элементов и приборных структур на основе кремниевой технологии. Кремний является непрямозонным полупроводником, и, вследствие этого, имеет низкую квантовую эффективность межзонной излучательной рекомбинации. Поэтому, в настоящее время, для создания основанных на кремниевой технологии светоизлучающих структур, используются различные методы и подходы: создание сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> [1], формирование структур кремний/германий [2], кремниевых или германиевых нанопреципитатов в SiO<sub>2</sub> [3,4], формирование нанокристаллов соединений A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> в кремнии [5], а также соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> в SiO<sub>2</sub> [6]. Большой интерес научных групп привлекли A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>-соединения на основе халькогенидов, таких как ZnS, CdSe, CdTe, ZnSe, которые являются прямыми полупроводниками. Селенид цинка (ZnSe) представляет интерес как перспективный люминесцентный материал для создания различных элементов оптоэлектроники используемых в видимом и ИК диапазонах спектра, а также в оптической и лазерной CO<sub>2</sub> оптике [7].

В данной работе для формирования наноразмерных включений селенида цинка в диоксиде кремния использовался метод ионно-лучевого синтеза. Предполагалось, что применение высокодозной имплантации ионов цинка и селена в комбинации с последующей термообработкой позволит синтезировать протяженные слои нанокластеров ZnSe в матрице SiO<sub>2</sub>.

### Экспериментальные условия

На основании компьютерного моделирования (SRIM-2010) были выбраны режимы (с целью создания сравнимой концентрации атомов цинка и селена на заданной глубине в слое SiO<sub>2</sub>) и проведена двойная имплантация ионов в последовательности Zn<sup>+</sup> (150 кэВ, 4·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) + Se<sup>+</sup> (170 кэВ, 4·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) в структуру SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si. Для части образцов порядок имплантации был изменен: Se<sup>+</sup> + Zn<sup>+</sup>. Для всех образцов имплантация

проводилась при повышенной до 550°C температуре – «горячие» условия. После имплантации образцы отжигались при 1000°C в течение 3 минут в атмосфере аргона.

Структурно-фазовые характеристики образцов исследовались с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии поперечного сечения и комбинационного рассеяния света (КРС).

### Результаты исследований

На рисунке 1 представлены ПЭМ-микрофотография (рис. 1А) поперечного сечения и спектр КРС (рис. 1Б) слоя SiO<sub>2</sub> сразу после имплантации примеси в последовательности Zn<sup>+</sup>+Se<sup>+</sup>. Под свободной от выделений приповерхностной (толщиной 20-40 нм) области оксида расположен протяженный слой (40-190 нм от поверхности), содержащий большое количество мелких кластеров размером от 2 до 15 нм. В центре этого слоя (область R<sub>p</sub> ~100 нм) кластеры более крупные, размеры их составляют 8-15 нм. Похожая картина наблюдалась в нашей работе [8], где при имплантации ионов цинка в слои диоксида кремния в области большей концентрации примеси формировались более крупные кластеры. В спектре КРС выделяются 2 пика. Интенсивная узкая полоса при ~300 см<sup>-1</sup> соответствует хорошо известной полосе КРС второго порядка (2TA) от кремниевой подложки. Второй пик с максимумом при 251-256 см<sup>-1</sup> соответствует рассеянию на продольном оптическом фоне (LO-мода) в кристаллическом ZnSe [9]. Таким образом, уже после имплантации ионов цинка и селена при температуре подложки 550 С происходит формирование фазы ZnSe, выпадающей в матрице диоксида кремния в виде мелких нанопреципитатов, которые и регистрируются на ПЭМ-снимках.

Похожая ситуация наблюдается и в образцах с другой последовательностью (Se<sup>+</sup> + Zn<sup>+</sup>) введения примеси в SiO<sub>2</sub> при тех же «горячих» условиях имплантации (рис. 2). В этом случае толщина слоя, содержащего мелкие (от 2 нм и больше)

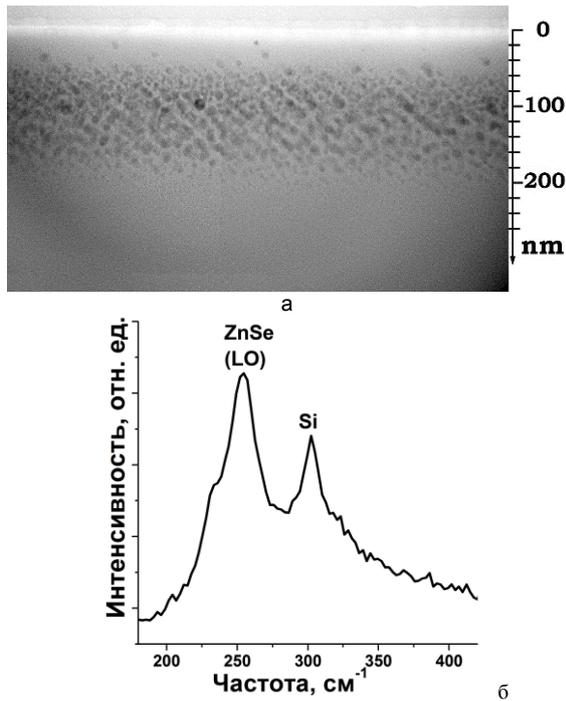


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография поперечного сечения (А) и спектр КРС (Б) после «горячей» имплантации примеси в последовательности Zn↓+Se↓ в слой SiO<sub>2</sub>

нанокластеры, заметно меньше (слой залегает на глубине порядка 20-140 нм от поверхности), а размеры кластеров вблизи R<sub>p</sub> больше (10-20 нм). Можно предположить, что атомы селена, имплантированные первыми, препятствуют диффузии цинка вглубь образца при последующей имплантации за счет образования соединения ZnSe, в котором атомы Zn менее подвижны. Локализация примеси в более узком слое приводит и к увеличению размеров преципитатов кристаллической фазы ZnSe, о наличии которой свидетельствует пик вблизи 251-256 см<sup>-1</sup> на спектре КРС (рис.2Б). Можно отметить, что интенсивность этого пика в данном случае ниже, чем для последовательности (Zn↓ + Se↓) имплантаций. Более низкую интенсивность данного пика можно объяснить, как меньшей долей формируемой фазы ZnSe, так и большим количеством структурных дефектов в преципитатах (в сравнении с первой последовательностью введения примеси в образцы).

На рисунке 3 представлены ПЭМ-микрофотографии поперечных сечений образцов после высокотемпературного отжига. Видно, что происходит существенная перестройка структуры кластеров для двух образцов с разной последовательностью имплантации примеси.

Резко снижается количество (плотность) кластеров в слоях диоксида кремния, но при этом существенно увеличивается их размер (вплоть до 50-60 нм). Кластеры характеризуются правильной ограниченной формой, и в них заметны вторичные дефекты структуры (двойниковые границы), что в целом свидетельствует об их кристаллической структуре. Для образца с первым типом последовательности имплантации (Zn↓ + Se↓) можно отметить смещение глубины залегания крупных

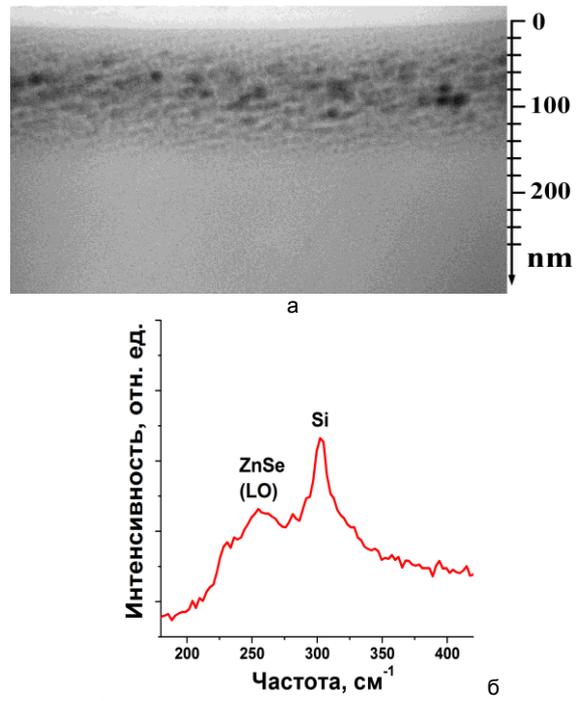


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография поперечного сечения (А) и спектр КРС (Б) после «горячей» имплантации примеси в последовательности Se↓ + Zn↓ в слой SiO<sub>2</sub>

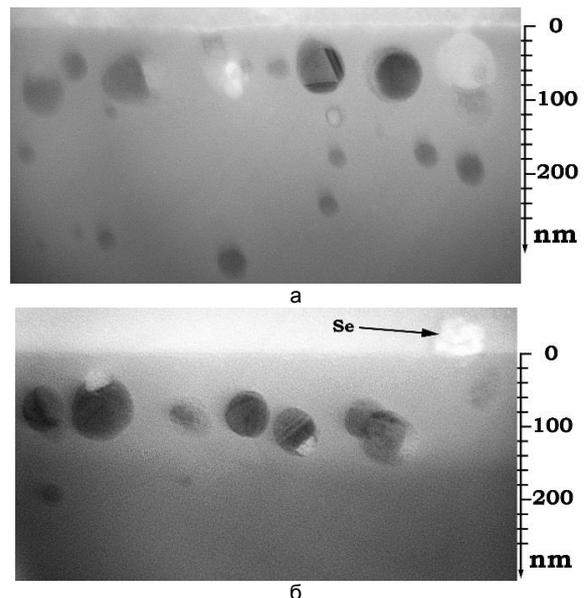


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии поперечного сечения слоев SiO<sub>2</sub> после 550 °С имплантации: А - Zn+Se, Б - Se+Zn; а также после отжига в режиме БТО (1000 °С, 3 мин, Ar)

кластеров от области R<sub>p</sub> (~100 нм) к поверхности (на глубину ~ 60-70 нм). При этом в других областях образца регистрируются более мелкие (20-40 нм) одиночные кластеры, которые прослеживаются вплоть до границы структуры SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si. Во втором образце (с последовательностью имплантации (Se↓ + Zn↓) после термообработки формировались крупные кластеры вблизи R<sub>p</sub>. В этом случае одиночные кластеры с меньшими размерами в других местах оксидного слоя практически не регистрировались. Но на

поверхности образца в некоторых местах видны выделения примеси (рис.2Б – стрелочка), предположительно, выделения селена.

Спектры КРС от образцов после высокотемпературного отжига (представленные на рис.4) очень похожи на спектры образцов сразу после имплантации. Регистрируется только 2 пика: один связан с кремниевой подложкой, второй – с продольной модой оптического фонона (LO-мода) в кристаллическом ZnSe.

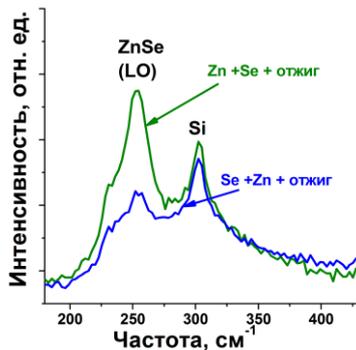


Рис. 4. Спектры КРС от слоев SiO<sub>2</sub> после 550 °С имплантации и отжига в режиме БТО (1000 °С, 3 мин, Ar)

Как и для образцов сразу после имплантации, после термообработки интенсивность полосы, связанной с (LO)-модой оптического фонона в ZnSe, гораздо ниже для образца со второй последовательностью имплантации. Это позволяет говорить о меньшем количестве фазы ZnSe в этом случае.

### Заключение

В работе исследованы структурно-фазовые характеристики слоев диоксида кремния после

высокодозной имплантации (при 550 °С) ионов цинка и селена с последующей термообработкой. Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию мелких (2-15 нм) нанокластеров уже сразу после имплантации ионов цинка и селена. Последующая высокотемпературная термообработка приводит к структурной перестройке и увеличению размеров кластеров (до 80 нм).

В спектрах КРС образцов, как сразу после имплантации, так и после термообработки, регистрируется полоса при 251-256 см<sup>-1</sup>, которая соответствует рассеянию на продольном оптическом фононе (LO мода) кристаллического ZnSe.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ для молодых ученых №Ф17М-053.

### Список литературы

1. Luo X., Zhang S. B., Wei S. H. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 076 802.
2. Vescan L., Stoica T. // J. Luminescence. 1999. V. 80 P. 485-489.
3. Bregolin F.L., Behar M., Sias U.S., Moreira E.C. // Nucl. Instr. Meth. B. 2009. V. 267. P. 1321-1323.
4. Rebohle L., Von Borany J., Fröb H., Skorupa W. // J. Appl. Phys. B. 2000. V. 71. P. 31-151.
5. Komarov F.F., Vlasukova L.A., Wesch W. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2008. V. 266. P. 3557-3564.
6. Desnica-Frankovic I. D., Dubcek P. et. al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2005. V. 238. P. 302-305.
7. Patel C.K.N. // Physical Review. 1996. V. 136. P. A1187–A1193.
8. Makhavikou M., Komarov F. F., Vlasukova L. A. et al // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. 2014. V. 18, Issue 4. P. 255-261.
9. Shahad K., Olego D.J., Van De Walle C.G., Cammack D.A. // J. Luminescence. 1990. V. 46. P. 109-136.

## FORMATION OF ZnSe NANOCCLUSERS IN SiO<sub>2</sub> LAYERS BY HIGH-FLUENCE ION IMPLANTATION WITH SUBSEQUENT ANNEALING

Maksim Makhavikou<sup>1</sup>), Fadei Komarov<sup>1</sup>), Oleg Milchanin<sup>1</sup>), Irina Parhomenko<sup>2</sup>),  
Liudmila Vlasukova<sup>2</sup>), Elke Wendler<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany

We have studied the formation of ZnSe precipitates in silicon dioxide by means of Zn (150 keV, 4·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) and Se (170 keV, 4·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) implantation at 550 °С and subsequent annealing at 1000 °С for 3 min. From analysis of XTEM images it has been shown that the use of "hot" implantation leads to the formation of small nanoclusters with sizes from 2 to 15 nm. Subsequent annealing results in the redistribution of nanoclusters within the implanted layer and the formation of large crystallites (up to 80 nm). The band at 251-256 cm<sup>-1</sup> associated with LO phonons of crystal ZnSe was registered in Raman spectra.

# ИОННО-АССИСТИРУЕМОЕ ОСАЖДЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЙ

В.В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, tvv69@mail.ru

Исследованы методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием состав и распределения элементов по глубине в алюминии, модифицированном ионно-ассистируемым осаждением хромсодержащих покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 10 кВ, плотности ионного тока  $\sim 3-4$  мкА/см<sup>2</sup>. Полное время осаждения покрытия составляло 12 ч. При этом часть образцов извлекалась из рабочей камеры после 1, 3 и 6 часов осаждения покрытия. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. Установлено, что на алюминии формируется поверхностная структура толщиной  $\sim 200-700$  нм со сложным композиционным составом. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (5-10 ат.%), атомы технологических примесей С (30-40 ат.%), О (15-20 ат.%) и Н (25-30 ат.%), атомы Al (4-8 ат.%) из подложки.

## Введение

Метод ионно-ассистируемого осаждения позволяет получать покрытия со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине [1, 2]. В состав таких покрытий входят не только атомы осаждаемого металла и атомы элементов, ассистирующих осаждение покрытий, но и атомы технологических примесей, а также атомы из подложки [2-4].

Этот метод 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, осаждаются и на подложке. При подаче разности потенциалов между подложкой и источником ионы вытягиваются из разрядного промежутка и ускоряясь в электрическом поле внедряются в поверхность подложки одновременно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемешивание атомов подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе [5].

В процессе ионно-ассистируемого осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы способные существенно изменить распределение элементов по глубине, а также структуру и свойства поверхности [4].

## Методика эксперимента

Подложки были изготовлены из алюминия чистой 99.995 % в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной  $\sim 3$  мм. Образцы подвергались предварительной обработке, включающей шлифовку и полировку с использованием окиси хрома и алмазных паст. Ионно-ассистируемое осаждение хромсодержащего покрытия осуществлялось при ускоряющем напряжении 10 кВ. Плотность ионного тока при этом составляла  $\sim 3-4$  мкА/см<sup>2</sup>. Полное время осаждения покрытия составляло 12 ч. При этом часть образцов извлекалась из рабочей камеры после 1, 3 и 6 часов осаждения покрытия. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордов-

ского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия  $E_0 = 2.0$  МэВ, угол рассеяния  $\theta = 168^\circ$ , угол влета  $\theta_1 = 0^\circ$ , угол вылета  $\theta_2 = 12^\circ$ . Относительная погрешность при определении элементного 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 [6].

Среднее зарядовое число  $Q^*$  в пучке ионов хрома было рассчитано по эмпирической формуле, приведенной в работе [7], и составляло 1.71. Что говорит о преобладании в ионном пучке двухзарядных ионов хрома. Используя измеренные значения ионного тока и среднее зарядовое число, был рассчитан средний интегральный поток  $\Phi = 6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> ассистирующих ионов за 12 ч осаждения покрытия.

## Результаты и их обсуждение

Спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированных образцов представлены на рис. 1.

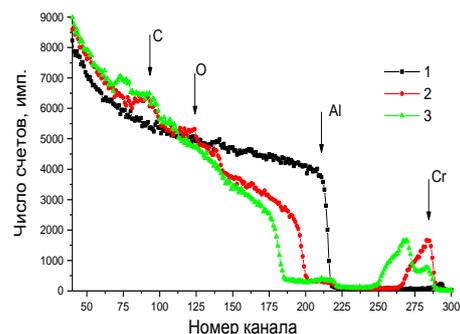


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов из алюминия до (1) и после осаждения покрытия: при времени осаждения 1 час (2) и 3 часа (3)

На спектрах РОР от модифицированных образцов (рис. 1, кривые 2 и 3) наблюдается сдвиг сигнала от алюминия в сторону меньших каналов. Сдвиг сигнала происходит из-за дополнительного торможения анализирующих ионов гелия в сформированном покрытии на алюминиевой подложке. С возрастанием времени осаждения покрытия сдвиг сигнала от алюминия увеличивается, что

соответствует увеличению толщины покрытия. По величине сдвига сигнала от алюминия была рассчитана толщина сформированных покрытий. При интегральном потоке  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> толщина покрытия составила  $\sim 200$  нм, при  $\Phi = 15 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>  $\sim 400$  нм, при  $\Phi = 30 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>  $\sim 500$  нм и при  $\Phi = 60 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>  $\sim 700$  нм. В тоже время для образца модифицированного при ионном потоке  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 2), в области 200-220 каналов наблюдается ступенька сигнала от алюминия. Наличие такой ступеньки на спектре РОР свидетельствует о том, что в сформированном покрытии присутствуют атомы подложки алюминия. Таким образом можно сделать вывод о встречной диффузии атомов алюминия в покрытие в процессе его осаждения. Причинами встречной диффузии атомов алюминия, по всей видимости, является радиационно-индуцированная сегрегация и атомное перемешивание, происходящее при ассистировании осаждаемого покрытия. Поэтому и происходит диффузия атомов подложки алюминия к поверхности формируемой структуры. Существование атомного перемешивания подтверждается изменением наклона сигнала от алюминия для модифицированных образцов по сравнению с исходным образцом (рис. 1, кривые 1, 2 и 3).

На спектре РОР от образца алюминия после осаждения покрытия на основе хрома при  $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 2), на сигнале от атомов хрома после пика в области 260-275 канала наблюдается его плавное изменение с номером канала сигнала. Это свидетельствует о проникновении атомов хрома в подложку. Причинами проникновения атомов хрома в алюминий могут быть ионная имплантация, радиационно-стимулированная диффузия хрома в глубь образца при возбуждении системы покрытие/подложка при торможении ассистирующих ионов и напряжения в покрытиях, возникающие при их формировании.

На спектре РОР от образца алюминия после осаждения покрытия на основе хрома при  $\Phi = 15 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 3), наблюдается формирование двойного пика от атомов хрома. На спектре РОР от образца модифицированного при интегральном потоке  $\Phi = 30 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается формирование тройного пика, а при  $\Phi = 60 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> сигнал от атомов хрома можно разложить на четыре пика. Это говорит о неравномерном распределении содержания хрома в сформированном покрытии. Это факт мы объясняем спецификой работы ионного источника при длительном времени осаждения покрытий. При осаждении толстых покрытий приходится открывать мишенную камеру после каждых 3 часов работы ионного источника для обновления электродов из хрома.

На основе спектров РОР ионов гелия были рассчитаны слоевые концентрации элементов входящих в состав сформированных покрытий. Данные представлены в табл. 1.

Количество кислорода и углерода в полученных структурах составляло 4-12 ат.% и 60-70 ат.%

соответственно, содержание хрома - 10-18 ат.% и алюминия 9-15 ат.%.

Таблица 1. Слойная концентрация элементов покрытия

$\Phi$ , $10^{17}$ см <sup>-2</sup>	Слойная концентрация, $10^{17}$ см <sup>-2</sup>			
	С	О	Al	Cr
5	9.1	1.2	1.2	1.4
15	17.7	0.9	2.8	3.3
30	20.8	4.1	4.5	5.3
60	26.8	3.1	6.8	8.0

На основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [6] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в алюминии после осаждения хрома. На рис. 2 представлены профили распределения элементов по глубине после осаждения покрытия в течение 3 и 6 ч.

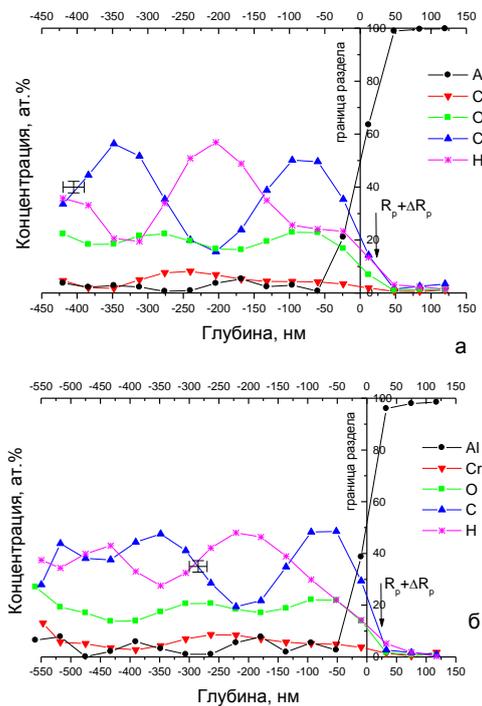


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в покрытиях при осаждении в течение 3 часов (а) и 6 часов (б), полученные моделированием программой RUMP на основе данных исследования методом РОР

Согласно концентрационным профилям (рис. 2) толщина покрытий составляет от 200 до 700 нм в зависимости от интегрального потока ассистирующих ионов, что согласуется с данными о толщине покрытий, полученными по сдвигу сигнала от алюминия в спектрах РОР. Следует отметить проникновение Cr в подложку на глубиныкратно превышающие его средний проективный пробег в алюминии (для ионов  $\text{Cr}^{2+}$   $R_p \pm \Delta R_p = 23 \pm 10$  нм). Причинами диффузии атомов хрома в глубь образца могут быть возбуждение системы покрытие/подложка, возникающее при торможении ассистирующих ионов [8] и напряжения в покрытиях, возникающие при их формировании [9]. Изменение концентрации элементов по толщине покрытия можно объяснить процессами осаждения

металлов с частичным образованием карбидных и оксидных фаз и процессами радиационно-стимулированной диффузии, а также атомного перемешивания в каскаде столкновений.

Моделирование показало наличие Al в покрытии. Его содержание уменьшается по мере удаления от границы раздела фаз к поверхности модифицированной структуры, что подтверждает выводы о встречной диффузии алюминия, сделанные при анализе собственно спектров РОР. Алюминий проникает в покрытие из подложки под действием процессов атомного перемешивания при ионном ассистировании осаждения покрытия, радиационно-стимулированной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации.

Также моделирование RUMP показало, что в состав полученных структур должно входить ~30 % атомов водорода (рис. 2). Это согласуется с данными полученным при исследовании металл-содержащих покрытий нанесенных на кремний методом ионно-ассистированного осаждения [10]. Источником кислорода, углерода и водорода являются остаточные газовые примеси в мишенной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла паромасляного насоса.

### Заключение

При ионно-ассистированном осаждении покрытий на основе Cr на алюминий при ускоряющем напряжении 10 кВ и интегральных потоках от  $(0,5-6,0) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> формируются покрытия толщиной ~ 200-700 нм, содержащие атомы хрома (5-10 ат.%), кислорода (15-20 ат.%), углерода (30-40 ат.%), водорода (25-30 ат.%) и атомы материала подложки алюминия (5-8 ат.%). Установлено, что атомы основы покрытия Cr проникают на глубины, кратно превышающие средний проективный

пробег этих ионов в алюминии. Причинами диффузии атомов хрома в глубь образца могут быть возбуждение системы покрытие/подложка, возникающее при торможении ассистирующих ионов, и напряжения в покрытиях, возникающие при формировании покрытия. Помимо диффузии компонентов покрытия в подложку, существует встречная диффузия атомов алюминия в покрытие. Источником технологических примесей кислорода, углерода и водорода являются остаточные газовые примеси в мишенной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла паромасляного насоса.

### Список литературы

1. Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 45.
2. В. Л. Воробьев [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 257.
3. Фирхова Е.Б. [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. № 3. С. 84.
4. Бобрович О.Г., Тульев В.В. // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350.
5. Трегубов И.М., Смолякова М.Ю., Каширин М.А. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13. № 2. С. 92.
6. Doolittle L. R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227.
7. Sasaki J. [et. al.]. // Surf. Coat. Technol. 1992. Vol. 51. P. 166.
8. Углов В.В. [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 2. С. 12.
9. В.М. Анищик [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 4. С. 5-10.
10. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В. Барайшук С.М. Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54.

## ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF Cr-COATINGS ON ALUMINUM

Valentin Tul'ev

Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tvv69@mail.ru

Rutherford backscattering spectrometry of helium ions and computer simulation RUMP code were applied to investigate the elemental composition and distribution of elements along the depth in aluminum, modified by ion-beam assisted deposits of chromium-containing covering. Ion-assisted deposits were prepared using 10 kV ions irradiation. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 3 to 4 mA/cm<sup>2</sup>. The total coating deposition time was 12 hours. At the same time, some of the specimens were removed from the working chamber after 1, 3 and 6 hours of deposition of the covering. The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber  $\sim 10^{-2}$  Pa. The researchers showed that the superficial structure is formed on aluminum by thickness ~ 200–700 nm with complex composition. Also was found that the covering composition includes atoms of the deposited material (5–10 at. %), atoms of technological impurity C (30-40 at. %), O (15-20 at. %) and H (25-30 at. %), Al atoms (4-8 at.%) from the substrate.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ $\text{Co}^+$ В $\text{Si}$ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.В. Чирков, Г.Г. Гумаров, В.Ю. Петухов, М.М. Бакиров, В.Ф. Валеев  
<sup>1)</sup>Лаборатория радиационной химии и радиобиологии, КФТИ КазНЦ РАН,  
ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, chirkov672@gmail.com

При имплантации ионов  $\text{Co}^+$  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 от  $2.4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, обладают одноосной магнитной анизотропией. Исходя из характера зависимости поля анизотропии от дозы сделано предположение о том, что наведенная магнитная анизотропия в полученных пленках обусловлена направленным упорядочением пар атомов.

## Введение

Синтез силицидов в кремниевой матрице является способом получения различных материалов, широко используемых для решения задач микроэлектроники и фотозлектроники [1]. Магнитные силициды могут быть использованы как материалы для создания приборов спиновой электроники [2]. Формирование ферромагнитных силицидов в кремнии возможно осуществлять методом ионно-лучевого синтеза (ИЛС) [3]. Так, методом ИЛС в магнитном поле были получены ферромагнитные пленки силицида  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , обладающие одноосной магнитной анизотропией [4].

## Методика эксперимента

Исходным материалом для ИЛС служили монокристаллические пластины кремния типа КДБ-10 (111). Имплантацию ионов  $\text{Co}^+$  с энергией 40 кэВ проводили на ускорителе ИЛУ-3 при плотности ионного тока 5 мкА/см<sup>2</sup>. Были получены образцы с дозами от  $2 \cdot 10^{17}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В процессе облучения параллельно поверхности образцов прикладывалось магнитное поле с напряженностью  $\sim 200$  Э.

Локальные магнитные свойства образцов исследовали с помощью сканирующего магнитополяриметра. Азимутальные зависимости приведенной остаточной намагниченности  $M_r/M_s$  получали при вращении образца в плоскости пленки. Спектры ферромагнитного резонанса были записаны на спектрометре X-диапазона BRUKER EMX plus в диапазоне температур от 100 до 300 К.

## Результаты эксперимента

Исследования магнитных свойств, проведенные методом магнитооптического эффекта Керра (МОЭК), показали, что для образцов, имплантированных с дозой больше, чем  $2.4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, наблюдается ферромагнитный отклик и ярко выраженная одноосная анизотропия. На рис. 1 показаны кривые намагничивания, полученные методом МОЭК в направлениях осей легкого (ОЛН) и трудного намагничивания (ОТН) для образца  $\text{Si}$ , имплантированного с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

В случае одноосной анизотропии измерение кривых намагничивания вдоль направления оси трудного намагничивания позволяет оценить величину поля анизотропии  $H_A$ .

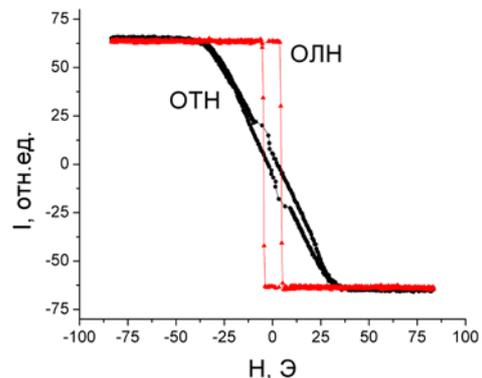


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристаллического кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в магнитном поле  $H \sim 200$  Э

Как видно из рис. 2, поле анизотропии растет с дозой имплантации. Такое поведение может быть объяснено в рамках модели Нееля-Танигучи [5], объясняющей формирование наведенной анизотропии наличием упорядоченных пар атомов одного сорта. В рамках упомянутой модели константа анизотропии описывается формулой:

$$K_a = \frac{zNl_0l_0'}{15kT} C_B^2,$$

где  $z$  – число атомов, являющихся ближайшими соседями,  $N$  – полное число атомов в единице объема,  $l_0, l_0'$  – коэффициенты дипольного взаимодействия,  $T$  – температура,  $C_B$  – концентрация атомов, формирующих упорядоченные пары. Как видно из формулы, константа анизотропии пропорциональна квадрату концентрации. В свою очередь концентрация атомов  $\text{Co}$  монотонно возрастает с увеличением дозы имплантации, во всяком случае, до достижения дозы насыщения. Измеренное поле анизотропии нелинейно растет с дозой, что хорошо согласуется с приведенной формулой, учитывая линейную зависимость между полем анизотропии и константой анизотропии. Также подтверждением модели упорядоченных пар атомов является ранее проведенный эксперимент, в котором в полученных образцах при повторной низкодозовой ( $10^{14}$  см<sup>-2</sup>) имплантации удаётся переключать направление ОЛН [6].

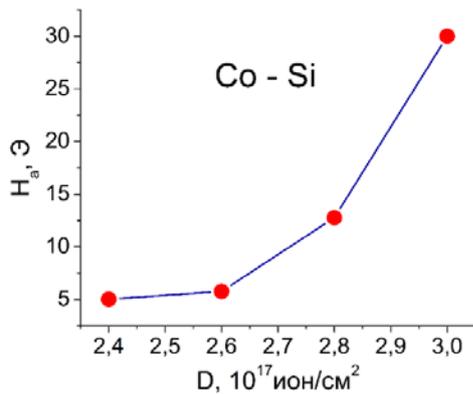


Рис. 2. Зависимость поля анизотропии для образцов кремния, имплантированного ионами кобальта с дозами от  $2.4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

Как следует из выражения Нееля-Танигучи, константа анизотропии обратно пропорциональна температуре. Поэтому интересно исследовать температурную зависимость этой величины. Удобным для этого является метод ФМР, который для одноосно анизотропных пленок позволяет рассчитать константу анизотропии при измерении намагниченности насыщения и значения поля анизотропии.

Из результатов исследований методом ФМР была определена константа анизотропии в температурном диапазоне от 100 до 300 К для двух образцов, синтезированных с дозой  $2.6 \cdot 10^{17}$  и  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Как видно из рисунка 3, для обоих образцов зависимость константы анизотропии от температуры оказалась линейной. Это противоречит зависимости  $K_a(T)$ , предлагаемой моделью Нееля-Танигучи. В связи с этим интересно рассмотреть температурную зависимость  $K_a(T)$  с точки зрения теории Каллена-Каллена [7], по которой согласно степенному закону зависимости между константой магнитной анизотропии  $K_a(T)$  и намагниченностью насыщения  $M_S(T)$  при низких температурах ( $T \ll T_C$ ):

$$\frac{K_a(T)}{K_a(0)} = \left[ \frac{M_S(T)}{M_S(0)} \right]^n,$$

для одноосных магнитных систем следует ожидать значение  $n=3$ . Во многих работах наблюдалось отклонение температурной зависимости константы анизотропии от степенного закона Каллена-Каллена [8]. Для образцов, синтезиро-

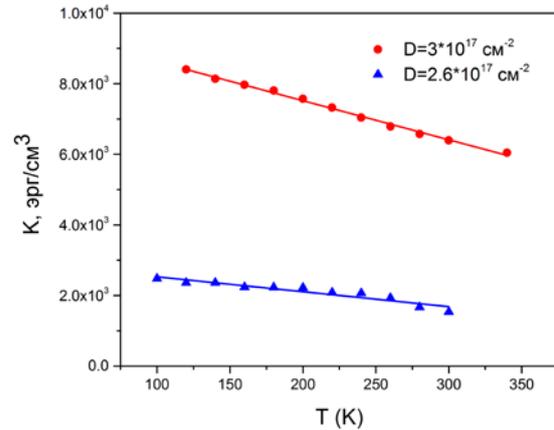


Рис. 3. Температурная зависимость константы анизотропии для образца кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

ванных с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, показатель степени варьируется в диапазоне от 6 до 10.

### Заключение

В данной работе при имплантации ионов кобальта в кремний в интервале доз от  $2.4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> во внешнем магнитном поле были получены тонкие пленки силицида кобальта с ярко выраженной одноосной магнитной анизотропией. Исходя из характера зависимости поля анизотропии от дозы сделано предположение о том, что наведенная магнитная анизотропия в полученных пленках обусловлена направленным упорядочением пар атомов.

### Список литературы

1. Zhang S.L., Ostling M. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2003. V. 28. № 1.
2. Ionescu A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 094401.
3. Gumarov G.G. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2009. V. 267. P.1600-1603.
4. Gumarov G.G. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2012. V. 282. P. 92-95.
5. Tikadzumi S. // Физика ферромагнетизма: магнитные характеристики и практическое применение. Пер. с японского. М.: Мир, 1987. С. 419.
6. Чирков В.В., Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Денисов А.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. В печати.
7. Callen H.B., Callen E. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1271.
8. Biplab K., Chatterjee et. al. // Journal of Applied Physics. 2014. V. 116. P. 153904.

## INVESTIGATION OF MAGNETIC ANISOTROPY IN FILMS SYNTHESIZED BY Co<sup>+</sup> IMPLANTATION INTO SILICON IN MAGNETIC FIELD

V.V. Chirkov, G.G. Gumarov, V.Yu. Petukhov, M.M. Bakirov, V.F. Valeev

<sup>1)</sup>Kazan E. K. Zavoisky Physical -Technical Institute (KPhTI),  
10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, chirkov672@gmail.com

Thin ferromagnetic cobalt silicide films were synthesized by Co<sup>+</sup> implantation into monocrystalline silicon in magnetic field. The results of scanning magnetopolarimetry showed the appearance of uniaxial magnetic anisotropy in samples synthesized with implantation dose from  $2.4 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> to  $3 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. Based on the character of the dependence of the anisotropy field on the dose, it is assumed that the induced magnetic anisotropy in the implanted films is caused by directional atomic pair ordering.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ-МЕДЬ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Е.В. Яковлев, А.Б. Марков

Институт сильноточной электроники СО РАН,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, yakovev@ive.hcei.tsc.ru

Представлены результаты исследований по формированию поверхностного сплава нержавеющей стали-медь с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП). Показано, что формируется гомогенный поверхностный сплав. Установлено, что концентрация меди в поверхностном слое сплава растет после облучения НСЭП. В результате формирования поверхностного сплава удалось многократно увеличить износостойкость медных образцов (до 7.5 раз) по сравнению с исходными образцами.

### Введение

Во многих случаях сдерживающими факторами для использования меди и ее сплавов в различных областях промышленности являются склонность к износу и коррозии. В данной работе для улучшения износостойкости был сформирован поверхностный сплав нержавеющей стали-медь и исследованы его свойства.

### Материал и методика исследования

Формирование поверхностного сплава осуществлялось на электронно-пучковой машине «РИТМ-СП» (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия), которая на одной вакуумной камере объединяет магнетронную распылительную систему и источник низкоэнергетических (10-30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков микросекундной длительности импульса [1]. В качестве подложек использовали диски из меди вакуумной плавки, исходная шероховатость поверхности образцов составляла  $R_a = 0.2$  мкм. Поверхностный сплав формировался путем чередования операций напыления пленки нержавеющей стали на медную подложку и последующего облучения системы пленка-подложка НСЭП. Толщина пленок составляла 1 мкм.

Исследованы морфология и топография поверхности образцов, а также ее элементный состав. Трибологические испытания проводили по схеме «pin-on-disc». В качестве контртела использовали шарик из стали 100Cr6 радиусом 3 мм при нагрузке 2 Н.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование морфологии образцов с поверхностным сплавом показало, что формируется бездефектная поверхность с единичными кратерами (рис. 1). Шероховатость образцов с поверхностным сплавом растет с увеличением плотности энергии. Минимальное значение шероховатости  $0.3 \pm 0.1$  мкм наблюдалось при плотности энергии 3.6 и 4 Дж/см<sup>2</sup>. При 4.3 и 5.2 Дж/см<sup>2</sup> шероховатость составляла  $0.9 \pm 0.1$  и  $1.1 \pm 0.1$  мкм, соответственно. Максимальное значение шероховатости  $1.2 \pm 0.2$  мкм наблюдалось при плотности энергии НСЭП 5.9 Дж/см<sup>2</sup>.

Исследование элементного состава методом

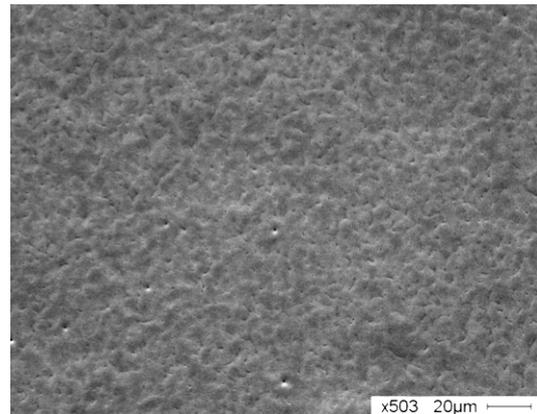


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов с поверхностным сплавом нержавеющей стали-медь, сформированным НСЭП с плотностью энергии 3.6 Дж/см<sup>2</sup>

элементного картирования показало, что при всех рассматриваемых плотностях энергии формируется поверхностный сплав с равномерным распределением легирующих компонентов по поверхности. На рис. 2 представлены зависимости концентрации элементов в поверхностном сплаве для разных плотностей энергии НСЭП. Концентрация меди и железа для системы пленка нержавеющей стали толщиной 1 мкм на медной подложке (без облучения НСЭП), составляет 23.6 и 55.1 ат.% соответственно. При формировании поверхностного сплава в приповерхностном слое происходит увеличение концентрации меди вследствие интенсивного жидкофазного перемешивания материалов пленки и подложки, однако, зависимость концентрации меди и железа от плотности энергии НСЭП немонотонна. При плотности энергии 5.2 Дж/см<sup>2</sup> концентрация меди на поверхности достигает максимума – 76.5 ат.%, а концентрация железа, соответственно, минимума 16.6 ат.%. При плотности энергии 5.9 Дж/см<sup>2</sup>, концентрация меди в поверхностном слое несколько снижается.

Результаты трибологических испытаний образцов со сформированным поверхностным сплавом, а также образцов со стандартным покрытием пленка (1 мкм)-подложка, представлены на рис. 3. Видно, что коэффициент износа для исходного медного образца составляет  $2.7 \cdot 10^{-4}$

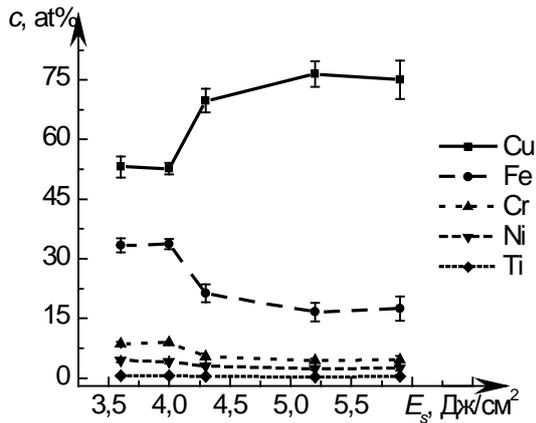


Рис. 2. Зависимость концентрации элементов на поверхности образцов с поверхностным сплавом нержавеющей сталь-медь от плотности энергии НСЭП

мм<sup>3</sup>/(Н·м). Для стандартного покрытия пленка-подложка коэффициент износа уменьшается до  $1.9 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м). Формирование поверхностного сплава нержавеющей сталь-медь приводит к существенно более значительному повышению износостойкости образцов. Так, для плотностей энергии НСЭП 3.6 и 4 Дж/см<sup>2</sup> коэффициент износа составляет  $0.65 \cdot 10^{-4}$  и  $0.7 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), что в 4 раза меньше по сравнению с исходным образцом. С увеличением плотности энергии НСЭП до 5.9 Дж/см<sup>2</sup>, износостойкость достигает максимального значения  $0.35 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), а коэффициент износа более чем в 7.5 раз меньше коэффициента износа исходных медных образцов.

Исследования с помощью АСМ показали, что при формировании поверхностного сплава на поверхности образцов формируется нанокристаллический слой, размер кристаллитов в котором изменяется в пределах 70-500 нм. Формирование нанокристаллического состояния поверхности является одной из существенных причин резкого роста износостойкости сформированного поверхностного сплава.

### Заключение

Проведены исследования морфологии, топографии, элементного состава поверхности, а так-

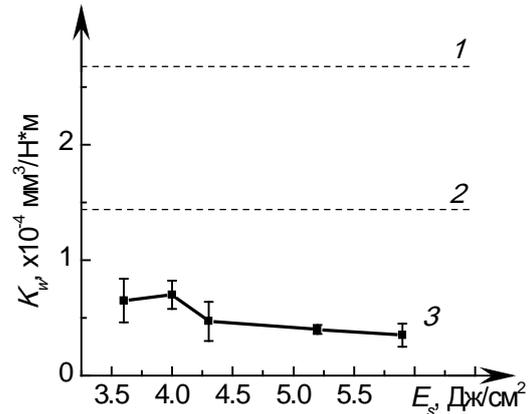


Рис. 3. Зависимость коэффициента износа образцов с поверхностным сплавом нержавеющей сталь-медь от плотности энергии НСЭП. Линия 1 – для исходной меди; линия 2 – для системы пленка SS (1 мкм) – Cu подложка; кривая 3 – для поверхностного сплава

же износостойкости сформированных поверхностных сплавов нержавеющей сталь (пленка)-медь (подложка). Показано, что вдоль всей поверхности образца формируется однородный поверхностный сплав. В результате формирования поверхностного сплава нержавеющей сталь-медь происходит многократное увеличение износостойкости сформированных образцов (до 7.5 раз) по сравнению с исходными образцами. Кроме того, установлено, что износостойкость поверхностного сплава более чем в 5 раз превосходит износостойкость стандартного покрытия пленка-подложка. Одной из главных причин резкого роста износостойкости сформированного поверхностного сплава является нанокристаллизация поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00920 А

### Список литературы

1. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е. и др. // ПТЭ. 2011. № 6. С. 122-126.

## FORMATION OF STAINLESS STEEL-COPPER SURFACE ALLOY WITH A LOW-ENERGY HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM

Evgeniy Yakovlev, Alexey Markov  
Institute of High Current Electronics SB RAS,  
2/3 Akademicheskoy Avenue, 634055 Tomsk, Russia, yakovlev@lve.hcei.tsc.ru

Investigation of morphology, topography, and element concentration of formed stainless steel (film) – copper (substrate) surface alloys has been carried out. It has been shown that homogeneous surface alloy on a whole surface was observed after irradiation with a low-energy high-current electron beam (LEHCEB). Experiments shown that surface roughness rises with an increase in energy density of a LEHCEB. The rise of copper concentration in the surface layer with increase in LEHCEB energy density was observed also. Wear resistance tests appeared the dramatic increase in wear resistance (up to 7.5 times higher) of formed surface alloy compared with the initial sample whereas common coating provides 30% enhancement of wear resistance only. It has been suggested that the substantial rise of wear resistance takes place owing to surface nanocrystallization of SS-Cu alloy.

# STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND HARDNESS OF TiZrAlN FILMS WITH DIFFERENT Al CONTENT

V.V. Uglov<sup>1</sup>), I.A. Saladukhin<sup>1</sup>), G. Abadias<sup>2</sup>), A.Yu. Daniliuk<sup>1</sup>), S.V. Zlotski<sup>1</sup>), S.N. Dub<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope cedex, France

<sup>3</sup>Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine, 04074 Kiev, Ukraine

Quaternary TiZrAlN films were grown at  $T_s=600^\circ\text{C}$  by reactive magnetron sputtering in Ar+N<sub>2</sub> plasma discharge from elemental targets. Deposition occurred at the constant power of Ti and Zr targets, while changing the Al power and adjusting the N<sub>2</sub> flow rate, resulting in stoichiometric nitride films (N concentration ~ 50 at.%) with Al content up to 37 at.% and fixed Zr:Ti ratio of 1:1. It is shown that single-phase, cubic (Ti,Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N solid solutions are stabilized upon incorporation of Al. The lattice parameter of Al-containing films linearly decreases with the increase in Al concentration. For these films the maximum hardness (25 GPa) is achieved at Al content of 19 at.%.

## Introduction

Protective coatings based on the transition metal (TM) nitrides are related to a class of materials with the unique combination of the properties such as high hardness, high melting point and oxidation resistance that makes them to be attractive in many technological applications [1-3]. Among TM nitrides, the films based on TiN, ZrN and TiZrN are the most widespread [2-3]. The study of Ti-Zr-N nitride is under a great interest [4]. So, the increased hardness of (Ti,Zr)N coatings is the result of the solid solution strengthening mechanism consisting in creation of energy barrier to the movement of dislocations throughout the crystallites which have the distortion of their lattice due to Ti and Zr atomic radius mismatch [4].

In order to improve the properties further, much attention is currently paid to TM systems with the addition of aluminum, in particular, to TiAlN films. TM-Al-N systems, where Al substitutes for TM atoms at the crystal lattice, possess the improved mechanical and thermal properties [5]. The crystal structure and properties of TM-Al-N films are strongly determined by Al content [6]. While keeping the cubic lattice, Al content rise leads to improvement of the mechanical characteristics of TM-Al-N coatings; and they become worse when Al content exceeds its maximum solubility in the cubic phase that is accompanied by the mixed (cubic-NaCl and wurtzite-ZnS) structure formation [6]. Also the incorporation of Al atoms into TiN structure has an effect on the grain growth. At the low Al content, a round columnar growth takes place like in the case of TiN film synthesis. If the aluminum content increases, the film structure becomes more dense (typical 'zone-T' structure is formed which is characterized by much finer grain size and by the mixture of rounded and faceted columns) [5].

Thus, the properties of ternary TM nitride films are closely related to certain characteristics such as atomic content of the constituent elements, phase composition and structure which in turn depend on deposition parameters. At the same time, up to date there are no enough data for investigation of Al incorporation into TiZrN films. That is why the purpose of the present work is a study of the phase composition, growth kinetics, mechanical properties of TiZrAlN films with different atomic composition.

## Experimental details

TiZrAlN thin films were deposited on (001) Si wafer covered with native SiO<sub>2</sub> (~2 nm thick) layer using reactive unbalanced magnetron co-sputtering from elemental targets under Ar+N<sub>2</sub> plasma discharges [7]. Deposition was carried out at the substrate temperatures  $T_s = 600^\circ\text{C}$  in a high vacuum chamber (base pressure ~10<sup>-5</sup> Pa). Prior to deposition, all targets were sputter-cleaned for 3 min in pure Ar plasma discharge, while the substrate was shielded by a shutter. The Al content,  $x$ , in the films was varied by changing the RF power supply of the Al target, from 0 up to 300 W, while maintaining the DC power supply of Ti and Zr targets constant (250 and 200 W, respectively). The N<sub>2</sub> flow was varied from 1.1 to 2.1 sccm. This corresponds to N<sub>2</sub> partial pressure in the range of (8.3–16)·10<sup>-3</sup> Pa, as measured using MKS MicroVisionPlus mass spectrometer. The film thickness was 450-940 nm.

The elemental composition of the as-deposited TiZrAlN films was determined using wavelength dispersive X-ray spectrometry (WDS) and Rutherford backscattering (RBS). WDS was carried out using an Oxford Instruments spectrometer unit attached to a JEOL 7001F-TTLS scanning electron microscope. RBS was performed with 2.0 MeV He<sup>+</sup> ions at the High Voltage Engineering tandetron system accelerator.

XRD analysis was employed for structural identification using a D8 Bruker AXS X-ray diffractometer operating in Bragg-Brentano configuration and equipped with CuK $\alpha$  wavelength (0.15418 nm) and a scintillation detector.

Cross-sectional TEM specimens have been prepared using an FEI Helios Nanolab 650 FIB. The specimens were analyzed by using a JEOL JEM 2100 LaB6 transmission electron microscope operating at 200 kV.

The hardness and elastic modulus of the films were studied by nanoindentation using a Nano Indenter-G200 system (Agilent Technologies, USA) equipped with a continuous stiffness measurement attachment option (for more details, see Ref. [7]).

## Results and discussion

The results of elemental analysis of (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films formed at the different deposition parameters are given in Fig.1.

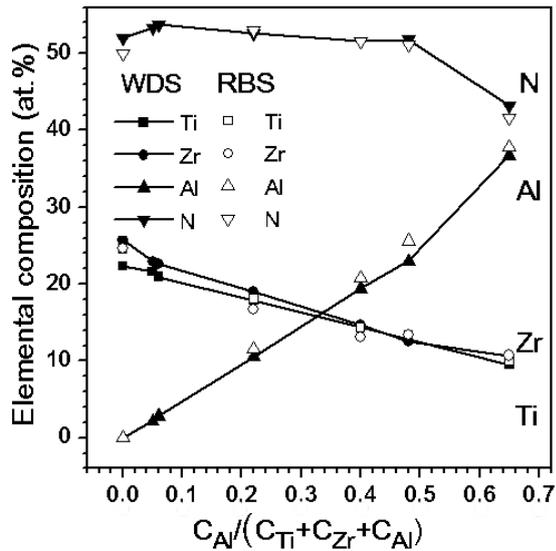


Fig. 1. Elemental composition of TiZrAlN films with different Al/(Ti+Zr+Al) concentration ratio, x

The ratio of powers at Zr and Ti targets was adjusted so that the Zr:Ti concentration ratio in resulting films was close to unit. It was shown earlier [7] that ternary TiZrN films possessed the improved physical and mechanical properties just at such ratio of metal components. For comparative description of the structural-phase state and properties of the films, not Al concentration in atomic percent but the value  $x$ , which equal to ratio of Al concentration to total concentration of Ti, Zr and Al, was used at the present study.

It follows from the analysis of the data presented in Fig. 1 that  $x$  increases in proportion to the power at the corresponding Al target. It means that it is possible to reach the necessary content of the incorporated element in the film composition by change of power at Al target. At the same time, Zr:Ti concentration ratio for all  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films remains within 1.0-1.1.

However, in view of an existence of the equipment limits for increase in the power at each of targets in magnetron sputtering process, for further increase in Al content in the film it is necessary to reduce the power at Ti and Zr targets down to 200 and 160 W, respectively (Fig. 1, the sample with  $x = 0.65$ ).

The nitrogen content in the composition of the films based on TM nitrides has a great influence on their structure and properties [2]. Stoichiometric composition for fcc-structure (NaCl type in the case of TiZrN film) corresponds to nitrogen content of 50 at.%. As it was revealed for quaternary TiZrAlN films [7, 8], if to maintain a nitrogen flow into the chamber at the same rate as at deposition of TiZrN films then at the increase of power at the third target an appreciable reduction of nitrogen content in the films occurs (down to the level lower than 30 at.%). Therefore, it is necessary to take into consideration an effect of higher desorption rate of  $\text{N}_2$  dimers on the growing surface at the higher total power under conditions of three targets co-sputtering during film deposition. For this purpose at the present study, when increasing in power at Al target, the value of

$\text{N}_2$  flow was adjusted to ensure the stoichiometric content of nitrogen in the resulting films. So, it is necessary to increase  $\text{N}_2$  flow from 1.1 (TiZrN film) up to 2.1 sccm  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{N}$  film) with the rise in Al content to keep the nitrogen concentration about 50 at.%.

Thus,  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films with different  $x$  and near-stoichiometric nitrogen content were deposited by reactive magnetron sputtering technique when varying Al target power and nitrogen flow into the chamber.

The phase composition of the coatings was analyzed by the XRD method for the reflection angle range  $2\theta$  from 20 to 65°. Fragments of XRD patterns for  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films are given in Fig. 2. We have confined the spectra by the angle range 30-44° because beyond of this interval no any additional peaks were registered.

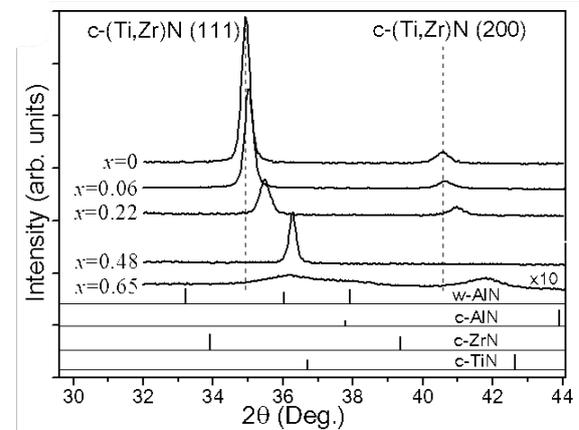


Fig. 2. XRD patterns of  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films with different Al content,  $x$ . Patterns corresponding to wurtzite w-AlN (JCPDS card no. 25-1133), cubic c-AlN (JCPDS card no. 25-1495), c-TiN (JCPDS card no. 38-1420) and c-ZrN (JCPDS card no. 35-753) are shown at the bottom

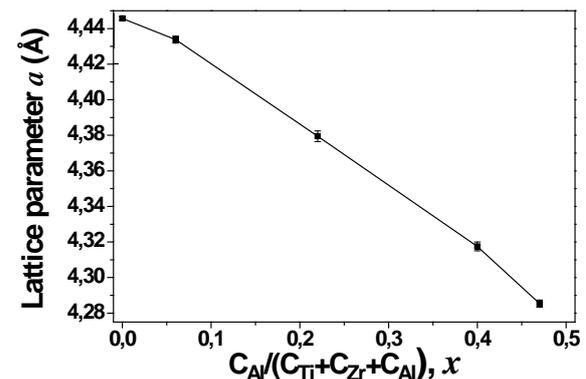


Fig. 3. Lattice parameter,  $a$ , of  $c\text{-(Ti, Zr, Al)N}$  solid solution for  $(\text{Ti}, \text{Zr})_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films as a function of Al content,  $x$

As Fig. 2 indicates, the (111) and (200) peaks of  $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{N}$  solid solutions for pure TiZrN film ( $x = 0$ ) are between the corresponding peaks of TiN and ZrN phases which possess by fcc-structure. The (111) preferred orientation is clear for TiZrN film that can be a precondition for high hardness since  $\langle 111 \rangle$  is the more close-packed plane in TM nitride [4]. When incorporating Al (i.e. with  $x$  rise) there is a shift of solid solution peaks to the region of higher angles

that points to reduction of its lattice parameter, a (Fig. 3).

Incorporation of Al with the smaller atomic radius (1.18 Å – for Al, 1.76 Å – for Ti, 2.06 Å – for Zr) results in linear decrease in lattice parameter of c-(Ti, Zr, Al)N solid solution. Dependence of a on x is close to the linear (Fig. 3). If to approximate it to the case x = 1, the obtained value will 4.10 Å that corresponds to the calculated value of the lattice parameter for pure c-AlN [8]. Adduced arguments allows to infer that the structure of (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films is the c-(Ti, Zr, Al)N substitution solid solution for all Al contents which were considered (up to x = 0.65) (Fig. 2).

Only at the maximum Al content in (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N film (x = 0.65), the weak reflex in the region 2θ = 38° is registered besides peaks of solid solution (Fig. 2) that can be attributed both to (10 $\bar{1}$ 1) peak of w-AlN hexagonal phase and to (111) peak of c-AlN cubic phase. As it was shown earlier [8], at lower temperatures of film deposition (T<sub>s</sub>=270°C, unlike T<sub>s</sub>=600°C used at the present work) the presence of w-AlN hexagonal phase in TiZrAlN film composition was already determined at the concentration ratio C<sub>Al</sub> / (C<sub>Ti</sub>+C<sub>Zr</sub>+C<sub>Al</sub>) ≥ 0.11. The films were characterized as the nanocomposites consisting of the grains of c-(Ti, Zr, Al)N solid solution embedded into a highly-disordered 'matrix' phase of aluminum nitride. In our case, it is possible to assume that when reaching x = 0.65 the w-AlN phase appears in (Ti,Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films also. Formation of this grain-boundary phase promotes hindering of grains growth of c-(Ti, Zr, Al)N solid solution that leads to its peaks intensity reduction (Fig. 2). The similar situation was observed in the previous findings [7, 8].

As it follows from Fig. 4, the TiZrN film is characterized by the column growth structure that is in accordance with the reference data [2, 4]. Column growth remains at the incorporation of Al up to x = 0.48 when the single-phase structure on the basis of c-(Ti, Zr, Al)N solid solution is still inherent for (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films (Fig. 4).

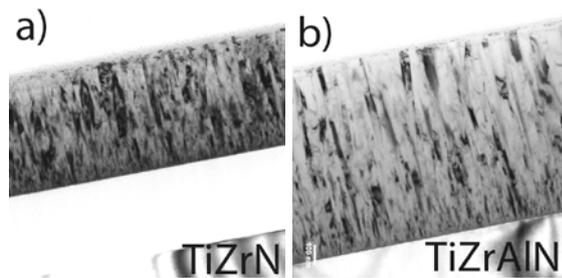


Fig. 4. Cross-sectional TEM of TiZrN film (a) and (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N film with x = 0.48 (b)

As it was noted, the incorporation of an additional component into ternary nitride systems at its quite defined concentration can provide the improvement of the mechanical properties of the films [1, 7]. Ascertainment of the possibility of the mechanical properties optimization by means of Al adding to TiZrN film was one of the goals of the present work.

Values of the hardness and Young's modulus for as-deposited (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films are given in Fig 5. One can conclude that the aluminum incorporation in TiZrN composition does not essentially influence on the hardness of the films. The maximum hardness is achieved at Al content of 19 at.% (x = 0.40 in (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N composition) and it is equal to 25 GPa.

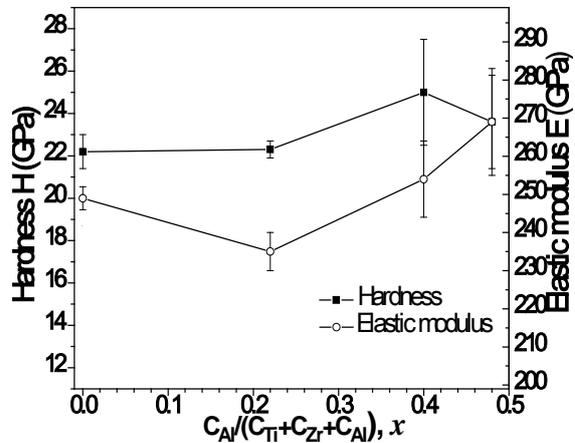


Fig. 5. Hardness, H, and elastic modulus, E, for TiZrN and (Ti,Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films with different Al content, x.

## Conclusion

Quaternary TiZrAlN films with different Al content were synthesized by simultaneous reactive magnetron sputtering of Ti, Zr and Al targets under Ar+N<sub>2</sub> plasma discharges. By means of variation of N<sub>2</sub> flow into the camera, the films deposition regimes were optimized to provide near stoichiometric content of nitrogen in their structure.

The features of the phase composition and structure formation of TiZrN films at the incorporation of Al were ascertained. The c-(Ti, Zr, Al)N solid solution of substitution type is the basis of (Ti, Zr)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (0.05 ≤ x ≤ 0.65) system and the films are characterized by the column structure of growth.

At the defined ratio of the components, the increase in hardness of the quaternary TiZrAlN films is achieved. The maximum hardness (25 GPa) is observed at Al concentration of 19 at.%.

## References

1. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1–29.
2. Constantin D.G., Munteanu D. // Series I: Engineering Sciences 5 (54). 2012. № 2. P. 59–64.
3. Roman D., de Amorim C., de Souza F., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2011. V.130. P. 147–153.
4. Lin Y.W., Huang J.-H., Yu G.-P. et al. // Thin Solid Films 2010. V. 518. P. 7308–7311.
5. Zywitzki O., Klostermann H., Fietzke F. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6522–6526.
6. Holec D., Rachbauer R., Chen Li, et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 200. P. 1698–1704.
7. Saladukhin I.A., Abadias G., Michel A. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 538 P. 32–41.
8. Abadias G., Saladukhin I.A., Uglov V.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237 P. 187–195.

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ СИЛУМИНОВ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

М.В. Асташинская<sup>1)</sup>, А.Т. Волочко<sup>2)</sup>, Г.В. Марков<sup>2)</sup>, С.В. Гусаров<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, *astashynskaya@rambler.ru*

<sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь

В результате проведенных исследований обнаружено, что метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) позволяет формировать покрытия системы Zr-Ti-Cu-N на поверхности силуминов заэвтектического состава с целью улучшить функциональные характеристики силуминов. Трибологические испытания модифицированных слоев силуминов заэвтектического состава показали, что с увеличением содержания кремния до 24 вес.% в силумине происходит формирование так называемого переходного слоя силумин/покрытие, что в данном случае играет роль защитного подслоя, обеспечивающего непроникновение индентора вглубь мягкой силуминовой основы и позволяет улучшить эксплуатационные характеристики сформированного покрытия.

### Введение

Принципиально новые возможности для модификации поверхностных свойств различных материалов и существенного улучшения их эксплуатационных характеристик предполагают использование в промышленности концентрированных потоков энергии, включающих электронные, ионные, плазменные пучки. Основными преимуществами таких методов модификации и упрочнения являются возможность реакционного взаимодействия дисперсных включений с алюминиевой основой и азотом и синтеза наноразмерных метастабильных фаз, а также наноконпозитов и интерметаллидов, обладающих уникальными физико-химическими характеристиками.

В настоящее время состояние и свойства поверхностного слоя материалов определяют их эксплуатационные характеристики. Поэтому нанесение защитных, упрочняющих и износостойких покрытий на поверхность силуминов заэвтектического состава, как на агрегат технологического оборудования является эффективным способом повышения их физико-механических характеристик, работоспособности и срока службы.

На протяжении длительного времени для получения многокомпонентных функциональных покрытий используются различные PVD-методы (Physical Vapor Deposition), такие как магнетронное распыление, вакуумно-дуговое осаждение, комбинированные методы, включающие одновременное использование ионных источников, магнетронов, электродуговых испарителей и др. Также исследователями активно ведется работа не только по нахождению новых методов формирования покрытий, но и ставится цель – повысить эффективность процесса осаждения или минимизировать недостатки выбранного метода. В частности, ведётся поиск таких методов формирования многокомпонентных покрытий, которые бы позволили уменьшить количество капельной фазы сформированных объектов, что будет положительно сказываться на их физико-механических свойствах [1].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование закономерностей и механизмов взаимодействия нанесенных покрытий на

основе Zr-Ti-Cu-N с поверхностью модифицированных силуминов заэвтектического состава до и в процессе трибомеханических испытаний.

### Методика эксперимента

Нанесение многокомпонентных покрытий системы Zr-Ti-Cu-N на силуминовую основу заэвтектического состава проводилось вакуумным электродуговым методом (метод КИБ) с использованием многокомпонентного катода следующего состава (ат.%): 88Ti-6Zr-6Cu [2]. После размещения образцов на подложке в вакуумной камере установки, воздух из камеры откачивался до давления остаточных газов в ней не более  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. На подложку подавался отрицательный относительно стенок вакуумной камеры потенциал величиной  $\sim 2500$  В, в камеру напускался азот до парциального давления  $7 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$  Па и включалась вакуумная дуга. Во избежание большого количества микрокапель в составе формируемого покрытия ток вакуумной дуги устанавливался на уровне 35 А. В ходе нанесения Zr-Ti-Cu-N покрытия ионная обработка осуществлялась непрерывно в течение 7 минут, и, в результате, образцы нагревались предположительно до температуры 900 К.

Элементный состав покрытий определялся на основе рентгеноспектрального микроанализа с помощью микроанализатора Oxford, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO1455VP. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в параллельных пучках геометрии  $\theta$ - $2\theta$  в медном излучении ( $\lambda=0.154178$  нм).

Оценка трибологических свойств покрытий системы Zr-Ti-Cu-N, нанесенных на поверхность заэвтектических силуминов осуществлялась на трибометре «Сфера-плоскость» шариками из стали ШХ ГОСТ 3722-81.

Принцип действия трибометра заключается в истирании пары контактирующих материалов при круговом вращении столка с исследуемым объектом под действием нормальной статической нагрузки в отсутствие внешней подачи смазки. Стенд содержит цифровой преобразователь для

преобразования аналогового сигнала, поступающего от усилителя системы измерения силы трения в цифровой код, который для дальнейшей обработки подается на монитор компьютера. Трибологические испытания проводились в течение 30 минут при нагрузке 0.5 Н.

### Результаты и их обсуждение

В результате распыления многокомпонентного катода были сформированы модифицированные слои силуминов с различным составом кремния: 11.9 вес.%, 16.0 вес.%, 24 вес.%. Под модифицированными слоями в данном случае подразумевается нанесенное покрытие системы Zr-Ti-Cu-N вакуумным электродуговым методом (КИБ).

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА), представленные на рисунке 1, позволили обнаружить формирование таких фаз, как ZrN, TiN, соответствующих нанесенному на силуминовую основу покрытию. В ходе расшифровки спектров РСА [3] было обнаружено, что с увеличением концентрации Si в силуминовой основе, кремния становится достаточно для того, чтобы объемная доля силицида  $Zr_2Si$  увеличилась настолько, чтобы зарегистрировать его на углах дифракции  $27.2^\circ$  и  $34.8^\circ$ .

На рентгенограммах силуминов заэвтектического состава с нанесенным на них покрытием системы Zr-Ti-Cu-N обнаружены дифракционные максимумы, соответствующие силуминовой основе – фазы алюминия и кремния, при этом относительная интенсивность пиков коррелирует с концентрацией кремния, таким образом, с увеличением концентрации кремния интенсивность соответствующих пиков увеличивается.

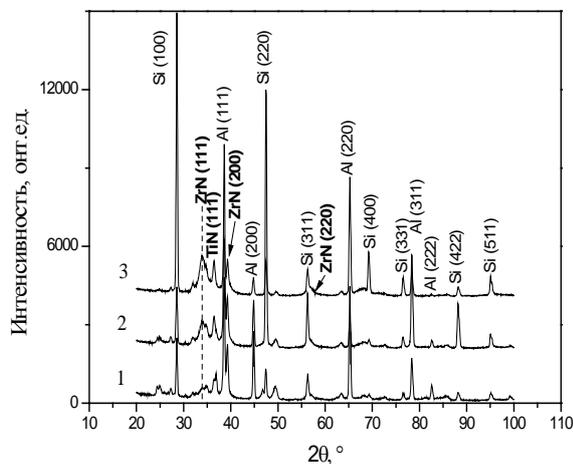


Рис. 1. Спектры РСА модифицированных слоёв силуминов доэвтектического состава с различным содержанием кремния: 1 – 11.9 вес. % Si; 2 – 16.0 вес. % Si; 3 – 24 вес. % Si

Трибологические испытания, представленные на рисунке 2, проводились в одинаковых внешних условиях, из чего можно однозначно сказать, что увеличение концентрации кремния в силуминовой основе от 11.9 до 24.0 вес. % приводит к заметному улучшению как износостойкости формируемого материала, так и уменьшению коэффициента трения до среднего значения 0.2.

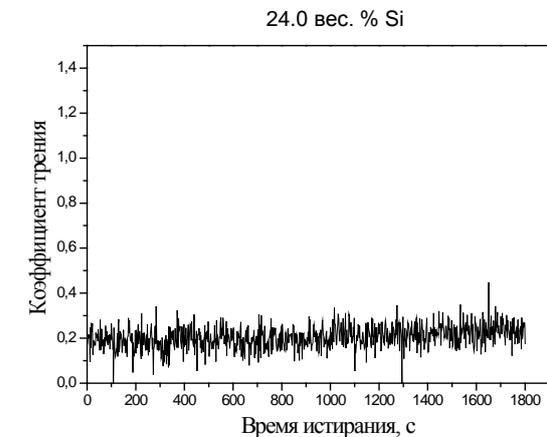
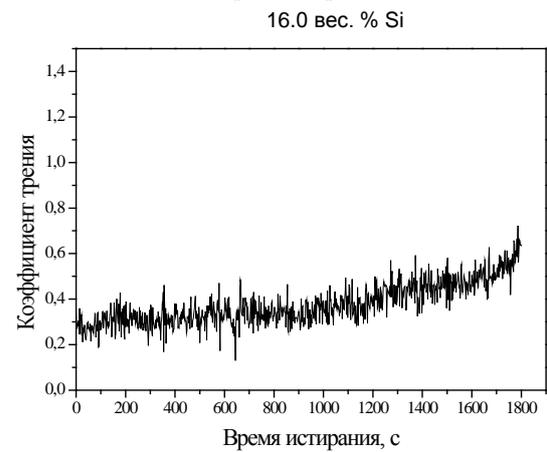
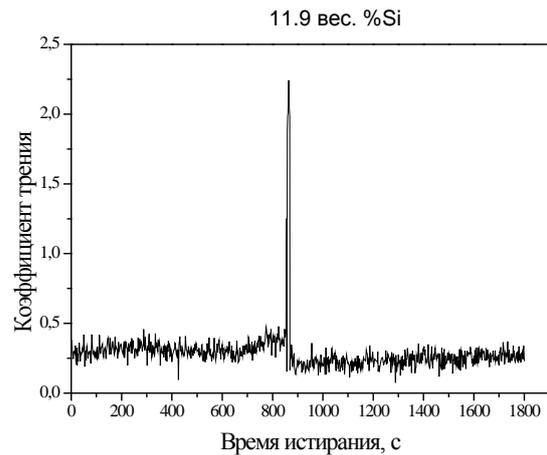


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения от времени истирания покрытий системы Zr-Ti-Cu-N, нанесенных на силумины доэвтектического состава с различным содержанием кремния

На рисунке 2 также виден большой разброс значений коэффициента трения, который говорит о том, что покрытие системы Zr-Ti-Cu-N обладает высокой шероховатостью поверхности, а резкие выбросы значений коэффициента трения, как это происходит в случае покрытия, модифицированного на силумине с концентрацией кремния 11.9 вес.%, свидетельствуют о попадании под индентор твердых абразивных частиц покрытия [4].

Такое изменение поведения трибологических кривых, то есть зависимостей коэффициента тре-

ния от времени истирания говорит о том, что с увеличением концентрации кремния происходит формирование переходного слоя силумин/покрытие, что в данном случае играет роль защитного подслоя, обеспечивающего непроникновение индентора вглубь мягкой силуминовой основы и позволяет улучшить эксплуатационные характеристики сформированного покрытия.

### Заключение

Исследование структурно-фазового состояния покрытий системы Zr-Ti-Cu-N, нанесенных на силуминовую основу заэвтектического состава с различным содержанием кремния показало наличие дифракционных максимумов, соответствующих фазам ZrN, TiN, Zr<sub>2</sub>Si. Трибологические испытания показали, что с увеличением концентрации кремния до 24 вес.% происходит формирование переходного слоя силумин/покрытие, что в данном случае играет роль защитного подслоя, обеспечивающего непроникновение индентора вглубь мягкой силуминовой основы и позволяет улучшить эксплуатационные характеристики сформированного покрытия.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т15СО-032).

### Список литературы

1. Влияние параметров плазменно-вакуумной технологии на топографию поверхности. *А.В. Белый, Т.Д. Карпенко, А.А. Миневич и др.* // Плазменно-вакуумные покрытия (оборудование, технология, свойства покрытий). - М.: НИИТавтопром, 1985. С. 87-91.
2. *Гуляев Б.Б., Магницкий О.Н., Демидова А.А.* Литые из тугоплавких металлов. М.–Л. Машиностроение, 1964. 292 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / *Под общ. ред. Н.П. Лякишева.* М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
4. Наноматериалы, нанопокртия, нанотехнологии : учеб. пособие / *Н.А. Азаренков [и др.].* Харьков: ХНУ имени В.Н. Карамзина, 2009. 209 с.

## STRUCTURE, PHASE STATE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MODIFIED LAYERS OF OVEREUTECTIC SILUMINS

M. V. Astashynskaya<sup>1</sup>, A.T. Volochko<sup>2</sup>, G.V. Markov<sup>2</sup>, S.V. Husarau<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, [astashynskaya@rambler.ru](mailto:astashynskaya@rambler.ru)

<sup>2</sup>Physical-Technical Institute NAS of Belarus, 10 Kuprevicha str., 220141 Minsk, Belarus

In the results of performed researches was revealed that the method of condensation with ion bombardment (CIB) allows to form Zr-Ti-Cu-N coatings on the surface of overeutectic silumins. Tribological tests of modified layers of overeutectic silumins show the formation of so named transitional layer silumin/coating with the increasing of silicon concentration up to 24 wt.%, that in this case acts a part of protective sublayer prevented from penetration of indenter deep silumin base and allows to improve operating characteristics of formed coating.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Cr-N, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДСЛОЙ НИКЕЛЯ

М.М. Барковская<sup>1)</sup>, В.В. Ходасевич<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Брестский государственный технический университет,

ул. Московская 267, 224017 Брест, Беларусь, mbarkovskay@mail.ru

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Предложен метод вакуумно-дугового осаждения комбинированных TiCrN покрытий на стальную подложку с предварительно нанесенным автокаталитическим методом никель-фосфорным подслоем. Изучено влияние отжига на воздухе при температурах 500-1000°C на элементный и фазовый состав комбинированного двухслойного покрытия. Показано, что при температурах выше 700°C на поверхности покрытия формируются оксиды Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и NiO. Установлено, что комбинированные покрытия обладают повышенной стойкостью к окислению.

### Введение

В процессе эксплуатации поверхностный слой различных режущих инструментов, деталей и узлов механизмов с нанесенным на него покрытием подвергается сильному механическому, тепловому и химическому воздействиям. Потеря работоспособности в большинстве случаев происходит в результате повреждения их поверхности вследствие износа, коррозии, эрозии. Однако на практике наиболее распространенным случаем является окисление металлов различными газами, в частности при работе металлических деталей и конструкций при высоких температурах в воздушной атмосфере.

Нанесение комбинированных покрытий в результате последовательного химического и вакуумно-дугового осаждения металлических слоев позволяет сформировать поверхностные структуры, обладающие свойствами как первых, так и вторых покрытий [1]. Однако в реальных условиях эксплуатации рабочие поверхности материала подвергаются нагреву, следовательно, важную роль играет термическая стабильность их структуры, элементного и фазового состава. В связи с этим, изучение влияния высоких температур на морфологию поверхности и состав комбинированных покрытий, представляется актуальным.

### Методы исследования

На поверхность образцов из конструкционной стали Ст3 (0.2C, 0.2Si, 0.5Mn, масс.%) был нанесен никель-фосфорный подслоем, на который затем осаждалось покрытие TiCrN вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков Ti и Cr. Нанесение никелевого подслоя, содержащего 10 ат.% фосфора, осуществлялось химическим (автокаталитическим) осаждением из слабокислого ацетатно-аминоуксусного электролита в отсутствие блескообразующих добавок и ПАВ [2]. Температура электролита составляла 85-90°C, а его pH 3.5-4.5. Толщина нанесенного подслоя составляла 15-20 мкм.

Нанесение Ti<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>N покрытия осуществлялось методом конденсации вещества с ионной бомбардировкой при совмещении плазменных потоков титана и хрома в остаточной атмосфере азота на установке ВУ-2МБС [3]. Для улучшения адгезии вакуумно-плазменного покрытия производилась предварительная ионная бомбардиров-

ка и нагрев образцов до температуры 450-500°C. Осаждение покрытия осуществлялось при следующих параметрах: давление азота в рабочей камере ~10<sup>-1</sup> Па, ток дуги горения титанового и хромового катодов 100 А, отрицательный потенциал, подаваемый на подложку, 120 В. Толщина Ti<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>N покрытия достигала 3.0-3.3 мкм.

Сформированные комбинированные покрытия подвергались изохронному отжигу на воздухе в интервале температур 500-1000°C с шагом 100°C. Время выдержки при каждой температуре отжига составляло 60 мин. Температура во время отжига поддерживались с точностью не хуже ±5°C.

Фазовый состав покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении. Морфология поверхности и структура поперечных сечений изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1455VP. Распределение элементов по поверхности покрытия определялось с помощью рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Rontec, а по глубине образца — методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) при пошаговом распылении поверхностного слоя покрытия ионами аргона на спектрометре РН1-660 (Perkin Elmer).

### Результаты и их обсуждение

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что отжиг на воздухе приводит к изменению фазового состава внешнего покрытия Ti<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>N, осажденного на подслоем никеля Ni<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>. Основной фазовой составляющей остается твердый раствор (Ti, Cr)N, причем происходит смещение положений его дифракционных линий по направлению к нитриду титана. С ростом температуры отжига увеличивается интенсивность и уменьшается ширина дифракционной линии твердого раствора (Ti, Cr)N (200), присутствие которой наблюдается при нагреве до 1000 °C.

Дифракционные максимумы, соответствующие оксидам хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и титана TiO<sub>2</sub> (структура рутил), обнаружены только при нагреве свыше 800 °C. Кроме этого, в результате последовательных отжигов кислород из атмосферы диффундирует вглубь внешнего слоя и взаимодействует с никелем, о чем свидетельствует форми-

рование оксида никеля NiO при температурах отжига свыше 700 °С [4].

В процессе изохронных отжигов наблюдаются также изменение морфологии поверхности комбинированного покрытия (рис. 1).

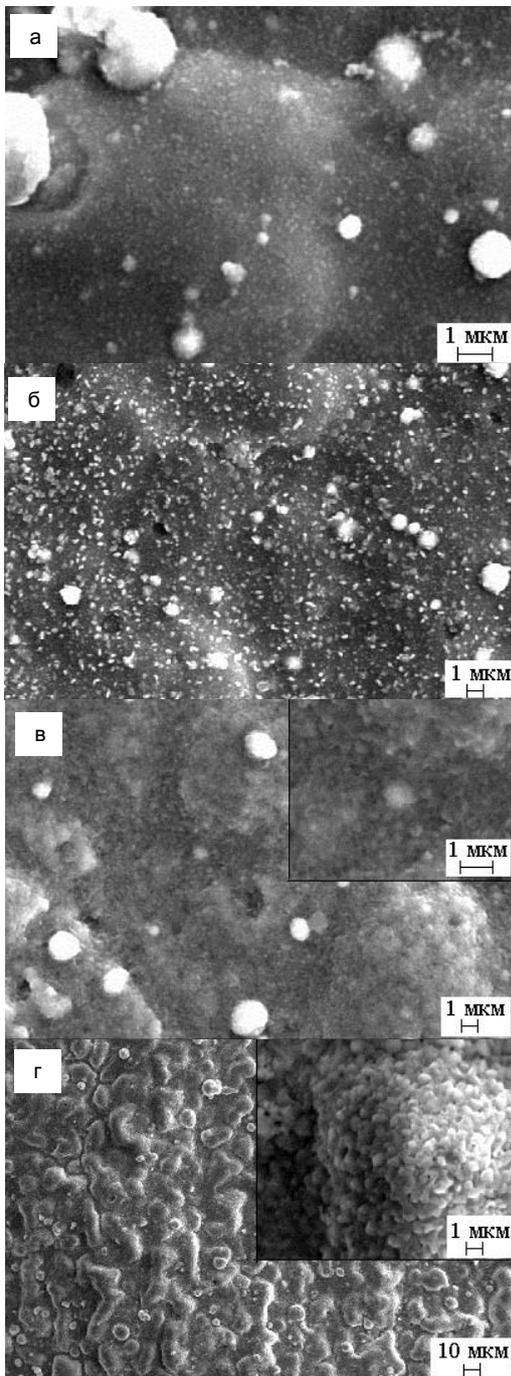


Рис. 1. Растрово-электронномикроскопические изображения поверхности покрытия  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , осажденного на никель-фосфорный подслой, после отжига при температурах: а – 600°С; б – 700°С; в – 900°С; г – 1000°С. На вставках (д, е) показано увеличенное изображение поверхности покрытия

Отжиг при температурах 500-600°С приводит к образованию на поверхности внешнего слоя мелких светлых выделений размером несколько десятков нанометров (рис. 1а). При повышении

температуры отжига имеет место их укрупнение и последующее формирование сплошного оксидного слоя, размер кристаллитов в котором составляет ~0.3 мкм (рис. 1 б-г). Таким образом, на поверхности покрытия  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , осажденного на промежуточный никель-фосфорный подслой, формируется более плотный мелкокристаллический оксидный слой при более низких температурах по сравнению с покрытием без подслоя [5].

Обнаруженные изменения фазового состава и микроструктуры поверхностных слоев определяются перераспределением элементов в результате отжига. На рис. 2 представлено распределение элементов в покрытии, отожженном при температуре 900°С. Согласно полученным данным, происходит перераспределение металлических компонент в покрытии. С одной стороны, концентрация атомов титана и хрома в покрытии уменьшается вследствие их направленного движения к поверхности во время отжига. Одновременно с этим, происходит диффузия никеля через всю толщину вакуумно-дугового покрытия к поверхности. С другой стороны, кислород проникает вглубь покрытия. Результатом этого взаимодействия является формирование оксидного слоя толщиной ~ 2 мкм от поверхности, который условно можно разделить на три участка (рис. 2).

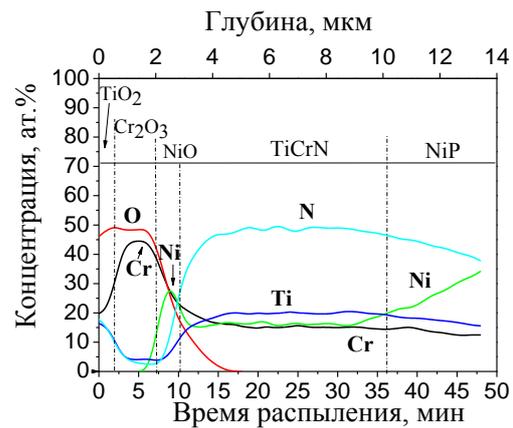


Рис. 2. Концентрационные профили элементов в покрытии  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , осажденном на подслой  $Ni_{0.9}P_{0.1}$ , после отжига при температуре 900 °С

Так, внешний слой соответствует оксиду титана  $TiO_2$  (структура рутил), за которым последовательно находятся слой оксида хрома  $Cr_2O_3$  и дополнительный слой оксида никеля NiO, характеризующийся плавным уменьшением содержания кислорода от 38 до 12 ат.% и препятствующего дальнейшей миграции кислорода вглубь вакуумно-дугового покрытия. [4]. В то время как азот, находящийся в свободном состоянии, может диффундировать в атмосферу, но формирование плотных мелкокристаллических оксидных слоев при низких температурах отжига препятствует его диффузии в направлении поверхности. Кроме этого, по мере повышения температуры отжига до 900 °С происходит перераспределение компонент не только в объеме вакуумно-дугового покрытия  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , но и в никелевом слое  $Ni_{0.9}P_{0.1}$ .

На рис.3 представлено РЭМ-изображение поперечного сечения комбинированного покрытия  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N/Ni_{0.9}P_{0.1}$ , отожженного при температуре  $900^{\circ}C$ , где наблюдаются различные зоны по сечению: верхняя, средняя и нижняя, прилегающие к стальной основе.

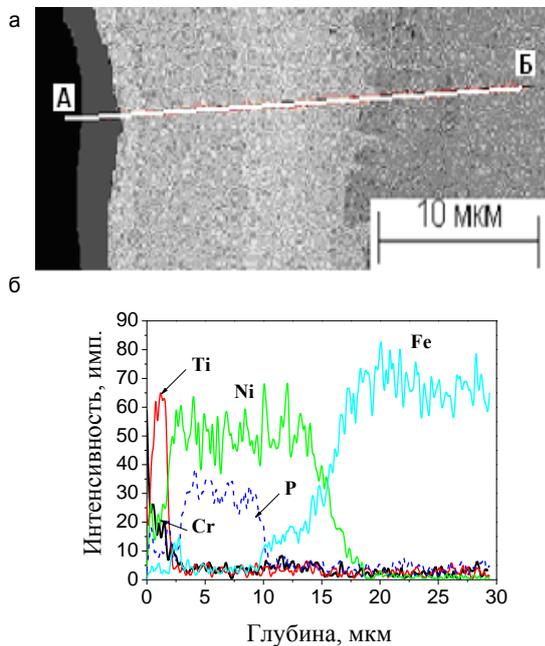


Рис. 3. Растрово-электронномикроскопическое изображение поперечного сечения (а) и распределение интенсивностей ХРИ линий  $K_{\alpha 1}$  титана, хрома, железа, никеля и фосфора в покрытии  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , осажденном на подслой  $Ni_{0.9}P_{0.1}$ , (б) измеренные вдоль линии АБ (на а) после отжига при температуре  $900^{\circ}C$

Так, во внешней зоне толщиной около 1 мкм и нижней зоне толщиной 5-6 мкм наблюдается уменьшение концентрации фосфора, в то время как в средней зоне его содержание увеличивается.

Обнаруженные в средней зоне мелкодисперсные частицы фазы  $Ni_3P$  формируются в результате одновременного распада и выделения фосфора из твердого раствора никеля. Это подтверждается присутствием на дифракционных спектрах линий, характерных для фосфида никеля  $Ni_3P$ , интенсивность которых возрастает по мере роста

температуры отжига. По мере повышения температуры отжига частицы фосфида никеля  $Ni_3P$  коагулируют, происходит дальнейшее укрупнение их размеров, и они становятся еще более различимыми [6]. Кроме того, при нагреве в области «подслой-подложка» имеет место взаимодиффузия никеля и железа из стальной основы благодаря градиенту концентраций.

### Заключение

Изучено влияние термической обработки на структуру, элементный и фазовый состав покрытия  $Ti_{0.6}Cr_{0.4}N$ , осажденного на предварительно нанесенный промежуточный никелевый слой  $Ni_{0.9}P_{0.1}$ . Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии обнаружено, что при температурах отжига  $500-1000^{\circ}C$  происходит диффузия никеля через всю толщину вакуумно-дугового покрытия к поверхности, в результате чего формируется между оксидным слоем  $Cr_2O_3$  и покрытием  $TiCrN$  дополнительный оксидный слой  $NiO$ , препятствующий миграции кислорода вглубь вакуумно-дугового покрытия. Таким образом, комбинированные покрытия обладают повышенной стойкостью к окислению на воздухе при температурах  $500-1000^{\circ}C$  благодаря формированию дополнительного защитного оксидного слоя  $NiO$ .

### Список литературы

1. Courtade L. [et al.] // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 4083-4092.
2. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
3. Углов В.В., Кулешов А.К., Анищик В.М., Злоцкий С.В., Даниленок М.М. // *Вакуумная техника и технология*. 2007. Т. 17. № 4. С. 281–284.
4. Углов В.В., Даниленок М.М., Ходасевич В.В., Калинин А.В., Шиманский В.И., Ухов В.А. // *Физика и химия обработки материалов*. 2008. № 5. С. 34–39.
5. Барковская М.М., Углов В.В., Ходасевич В.В., Ухов В.А. // *Радиационная физика твердого тела: труды XX междунар. совещания, Севастополь, Украина, 5–10 июля 2010 г.: в 2 т. / М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ»; редкол.: Г.Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]*. Москва, 2010. Т. 2. С. 548–555.
6. Eraslan S., Ürgen M. // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 265. P. 46–52.

## THERMAL STABILITY OF VACUUM-ARC COATINGS ON THE BASIS OF THE SYSTEM Ti-Cr-N DEPOSITED ON A SUBLAYER OF NICKEL

M.M. Barkovskaya<sup>1)</sup>, V.V. Khodasevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Brest State Technical University, 267 Moskovskaya str., 220050 Brest, Belarus, mbarkovskay@mail.ru

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

Method of vacuum-arc deposition of Ti-Cr-N combined coatings on the steel substrate with Ni-P sublayer applied by electrolytic technique has been proposed. Effect of annealing on air in the temperature range of  $500-1000^{\circ}C$  on elemental and phase composition of two-layer combined coatings was investigated. It is shown, at the temperatures above  $700^{\circ}C$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ , and  $NiO$  oxides are formed on the surface of the coating. Obtained combined coatings have an enhanced oxidation resistance.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-N С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ Si И Y

В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломино

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, yuz@kpt.kharkov.ua

Методом вакуумно-дугового осаждения при использовании титановых катодов, легированных малыми добавками кремния и иттрия, получены нитридные покрытия с различным содержанием этих добавок. Используя методы рентгеноструктурного анализа и электронной оптики, исследованы структурные характеристики получаемых покрытий в зависимости от процентного содержания Si и Y. Состав покрытий изменяли в зависимости от величин используемых параметров процесса осаждения – давления реакционного газа (азота) и отрицательного смещения на подложке. Демонстрирована высокая чувствительность структурных изменений, происходящих в покрытиях, связанная с влиянием содержания легирующих элементов. Наблюдались эффекты измельчения характерных размеров кристаллических структур вплоть до размеров ~ 10 нм. Проведен комплекс сравнительных исследований служебных характеристик получаемых покрытий в зависимости от процентного состава лигатур.

### Введение

Многокомпонентные катоды активно используются в практике вакуумно-дугового осаждения при получении покрытий различного функционального назначения. Физико-механические и служебные характеристики таких покрытий зачастую существенно превышают аналогичные свойства покрытий, получаемых при использовании монокатодов. Однако общего подхода к подбору оптимальных пропорций легирующих элементов, входящих в состав катодов сложного состава, пока не выработано. Как показано во многих экспериментах, в зависимости от условий процесса осаждения элементный состав покрытий может существенно отличаться от состава катодов [1], и получение покрытий с повышенными служебными характеристиками может быть осуществлено при проведении процесса осаждения только в достаточно узких диапазонах изменения параметров этого процесса. Таким образом, проблема получения многокомпонентных покрытий, обладающих улучшенными характеристиками, может быть решена как на пути экспериментального нахождения оптимальных пропорций для отдельных элементов, входящих в состав катодов, так и при проведении оптимизации параметров процесса вакуумно-дугового осаждения.

Целью настоящей работы является исследование влияния малых добавок легирующих элементов – кремния и иттрия в составе титанового катода на изменение структурных характеристик получаемых конденсатов. Были выполнены исследования характеристик покрытий, полученных с помощью катодов следующих составов: Ti, Ti-4.5Si, 4.5Si-2.5Y и Ti-4.5Si-1.5Y (приведенные пропорции соответствуют весовым процентам).

### Условия эксперимента и используемые методики

Осаждение многокомпонентных покрытий проводили на вакуумной установке с использованием вакуумно-дугового источника металлической плазмы [2]. Соосно с катодным узлом источника плазмы находился цилиндрический анод с фокусирующей магнитной системой и кольцевыми диафрагмами, частично задерживающими

капельную составляющую продуктов эрозии катода. В качестве реактивного газа в камеру напускали азот. Покрытия осаждались на образцы (подложки), расположенные напротив источника плазмы на расстоянии ~350 мм от торца катода. В качестве материала подложек использовалась сталь марки 12X17 и 12X18H9. Образцы имели размер 10x20 мм при толщине 1.5 мм. Толщина осажденных покрытий составляла около 10 мкм. Основными контролируемыми параметрами процесса на стадии осаждения покрытий являлись напряжение смещения, подаваемое на образец, и давление реакционного газа. Ток дуги поддерживали постоянным на уровне 90 А. Предварительная очистка поверхности образцов перед осаждением проводилась по стандартной процедуре с использованием отрицательного потенциала смещения 1 кВ.

Элементный состав покрытий исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного метода на приборе «Спрут». Структурные характеристики конденсатов получали на приборе ДРОН – 3 и сканирующем электронном микроскопе JSM-700-1F.

### Структурные характеристики Ti-N покрытий с добавками Si и Y

Исследование влияния малых добавок кремния и иттрия на характеристики получаемых нитридных покрытий проведено с использованием методики рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Сравнительные изображения изломов покрытий составов TiN и TiSiN с различным содержанием добавок Si приведено на рис. 1. Базовое покрытие на основе TiN характеризуется крупнокристаллическим строением с размерами кристаллитов микронного диапазона. Присутствие в покрытии кремния в количестве 0.4% приводит к измельчению структурных образований с характерными размерами на уровне десятков нанометров. При дальнейшем увеличении содержания кремния до 2.8% в покрытии реализуется аморфно-кристаллическая структура.

Соответствующие рентгеновские спектры образцов с покрытиями разного состава приведены

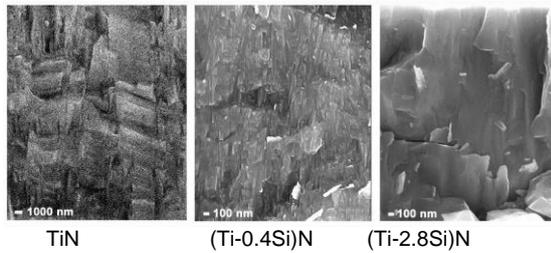


Рис. 1. Структура покрытий TiN по излому при разных добавках Si

на рис. 2, а в таблице 1 – количественные структурные характеристики, полученные из анализа дифрактограмм.

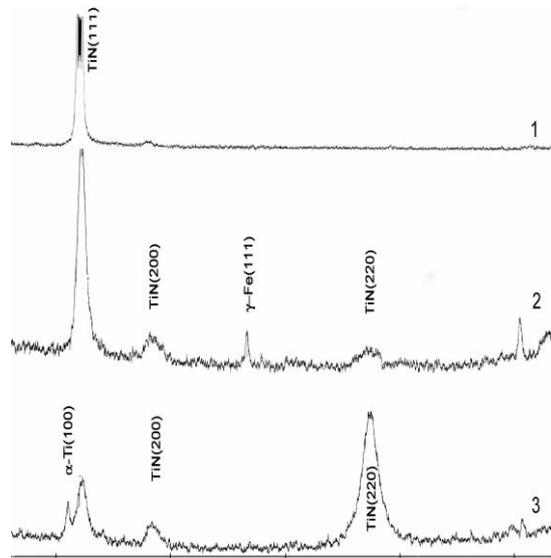


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий разного состава: 1 – TiN, 2 – (Ti-0.4Si)N, 3 – (Ti-2.8Si)N

Таблица 1. Структурные характеристики (Ti-Si)N покрытий

Состав покрытия	a, нм	ОКР, нм
TiN	0.4262	41
(Ti-0.4Si)N	0.4275	15
(Ti-2.8Si)N	0.4271	12

Из сравнения характера рефлексов (рис. 2) можно наблюдать изменение кристаллографических ориентаций в получаемых покрытиях. Если в случае TiN-покрытия на дифрактограмме наблюдается только одна сильная линия (111), и добавка в покрытие Si на уровне 0.4% еще не меняет исходной ориентации, то при содержании кремния  $C_{Si} \sim 2.8\%$  (рис. 2, кривая 3) наблюдается существенная трансформация рентгеновского спектра, приводящая к уменьшению интенсивности линии (111) и появлению конкурирующей ориентации (220).

Периоды кристаллической решетки для указанных в таблице 1 покрытий отличаются от значения, характерного для массивного нитрида титана стехиометрического состава (0.4243 нм). Наибольшее влияние добавки кремния проявля-

ется в изменении размера области когерентного рассеяния. Если для покрытий состава TiN размер ОКР составляет 41 нм, то в покрытии (Ti-2.8Si)N величина этого параметра снизилась почти в 3.5 раза.

Нами исследовано влияние Y - добавки на изменение структурных характеристик покрытий. Характеристики получаемых покрытий зависят от параметров процесса осаждения. В качестве примера рассмотрено влияние потенциала смещения, прикладываемого к подложке при осаждении покрытий системы (Ti-Si-Y)N. На рис. 3 приведены дифрактограммы покрытий, осажденных в одинаковых условиях, но при разных отрицательных потенциалах на подложке (30 и 80 В). Обращает внимание факт существенного снижения интенсивностей всех линий при повышении потенциала смещения.

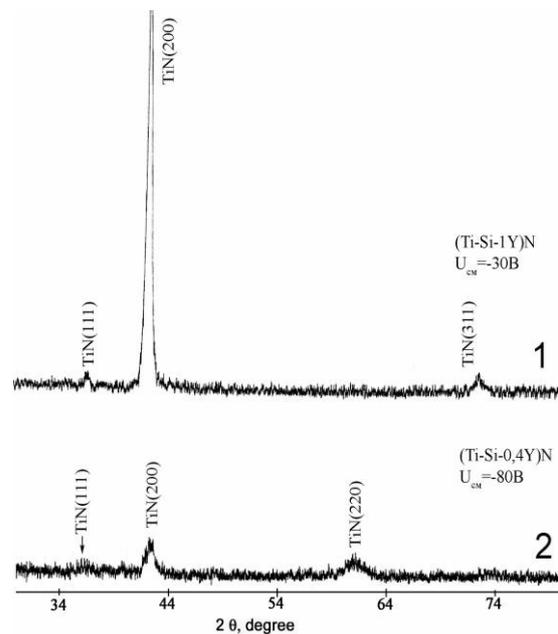


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий состава (Ti-Si-Y)N при разных потенциалах

Сравнение дифрактограмм рис. 2 и рис. 3 иллюстрирует влияние малых добавок иттрия на характер рентгеновских рефлексов покрытий. Если состав покрытия (Ti-Si)N дополнить иттрием в количествах до 1%, то линия (111) исчезает практически полностью, и кристаллографическая ориентация в конденсате существенно изменяется: наиболее интенсивной и узкой становится линия (200) (рис. 3, кривая 1).

Как следует из таблицы 2, на размер ОКР для покрытий этих составов оказывают влияние как небольшие добавки легирующих элементов, так и изменения параметра осаждения - величины потенциала смещения на подложке: с повышением этого потенциала наблюдается снижение размера ОКР.

На рис. 4 приведена структура рассмотренных выше покрытий (Ti-Si-Y)N по излому. На левом изображении излома покрытия, полученном при потенциале смещения 30 В, наблюдается выра-

женная столбчатая структура покрытий с субструктурными кристаллитами размером  $\sim 100$  нм.

Таблица 2. Параметр решетки и размер ОКР для покрытий при разных потенциалах смещения

Состав покрытия	U, В	a, нм	ОКР, нм
(Ti-1,8Si-0,9Y)N	30	0.424	27
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	30	0.4292	14
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	50	0.4297	12
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	80	0.4283	9

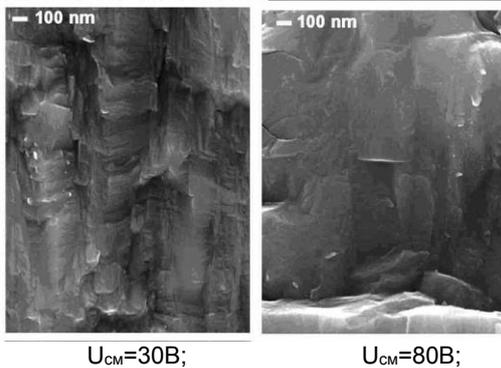


Рис. 4. Структура покрытий (Ti-Si-Y)N по излому при разных потенциалах на подложке

Известно, что потенциал, ускоряющий ионы в процессе их осаждения на подложке, определяет в конечном счете температуру в зоне конденса-

ции. Из сравнения изображения изломов покрытий, полученных при разных потенциалах 30 и 80 В, можно сделать вывод, что осаждение покрытий при более высоких температурных условиях стимулирует трансформацию структурных образований в осаждаемых конденсатах в наноразмерный интервал.

### Заключение

Наличие в составе титанового катода малых добавок (1-3 весовых %) кремния и иттрия приводит к значительному измельчению в наноразмерный диапазон структурных характеристик осаждаемых в атмосфере азота конденсатов по сравнению с конденсатами, получаемыми в аналогичных условиях с использованием титанового катода.

### Список литературы

1. Аксенов И.И., Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., В.И. Коваленко, Ломино Н.С. Влияние малых добавок кремния на служебные характеристики нитрид-титановых покрытий // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и материаловедение». 2011. № 4. С. 145-149.
2. Аксьонов И.И., Белоус В.А., Голтвяница С.К., Голтвяница В.С., Заднепровский Ю.О., Купрін А.И., Ломино М.С., Овчаренко В.Д. Перенесення катодного матеріалу в процесі вакуумно-дугового формування покриттів // ВАНТ, серія: «Фізика радіаційних повреждений і радіаційне матеріалознавство», 2009. № 2. С. 181-184

## THE INFLUENCE OF VACUUM-ARC DEPOSITION PARAMETERS ON NANOSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TI-N COATINGS WITH SI AND Y ALLOYING ADDITIONS

V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovsky, N.S. Lomino  
National Science Center "Kharkiv Institute of Physics & Technology"  
1 Akademichna str., 61108 Kharkiv, Ukraine, yaz@kipt.kharkov.ua

The vacuum-arc deposition technique employing titanium cathodes, alloyed with small additions of silicon and yttrium, has been used to obtain nitride coatings with different content of the additions. The structural characteristics of the obtained coatings were investigated by the X-ray diffraction and electron optics methods as functions of the percentage of Si and Y. The coating composition was varied depending on the parameter values used in the deposition process, namely, the values of reaction gas (nitrogen) pressure and substrate negative bias. A high sensitivity of structural changes occurring in the coatings has been demonstrated to be due to the effects of the alloying element content. Typical size reduction down to  $\sim 10$  nm has been observed in the crystalline structures of the nitride coatings. A variety of comparative studies have been made to investigate the performance characteristics of the obtained coatings in relation to the percentage of addition alloys.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ШАРНИРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО РЕСУРСА

В.А. Белоус<sup>1)</sup>, Ю.А. Заднепровский<sup>1)</sup>, М.Г. Ищенко<sup>2)</sup>, Н.С. Ломино<sup>1)</sup>, Г.И. Ищенко<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, yaz@kift.kharkov.ua

<sup>2)</sup>ПАО «Турбоатом», Московский пр. 199, 61037 Харьков, Украина

В целях увеличения эксплуатационного ресурса блока парораспределения турбины разработан процесс модифицирования поверхностей рабочих деталей, представляющих пару трения, с использованием метода вакуумно-дугового испарения металлов. Этот процесс реализован в двухстадийном технологическом цикле: упрочнение основы стальных поверхностей методом ионно-плазменного азотирования и последующее осаждение на них защитных покрытий на основе соединений MoN и TiN. Детально исследована зависимость физических характеристик модифицированных образцов (профили твердости по глубине от поверхности, а также структурные особенности азотированных слоев и нитридных покрытий) от параметров разрабатываемого процесса. Выполнены сравнительные лабораторные испытания служебных характеристик (абразивной и коррозионной стойкости) различных образцов, и продемонстрировано существенное улучшение этих характеристик для модифицированных поверхностей по сравнению с деталями без указанной обработки.

### Введение

Ресурс паровой турбины определяется стойкостью ее отдельных узлов к различного вида воздействиям, возникающим при эксплуатации. Существенный износ рабочих поверхностей отдельных конструктивных элементов турбины связан с разрушающим влиянием высокоскоростных потоков пара и воды. При этом реализуются процессы абразивно-эрозионного, коррозионного и кавитационного износов. Для некоторых узлов турбины характерными условиями работы являются также динамические нагрузки, которым подвержены соприкасающиеся поверхности деталей пар трения. Такими, в частности, являются детали, используемые в конструкции блока парораспределения турбины К-325 с условным названием «Упор» и «Шарнир». Изображение этих деталей приведено на рис. 1, где трущиеся рабочие поверхности, подверженные повышенному износу, обозначены стрелками.

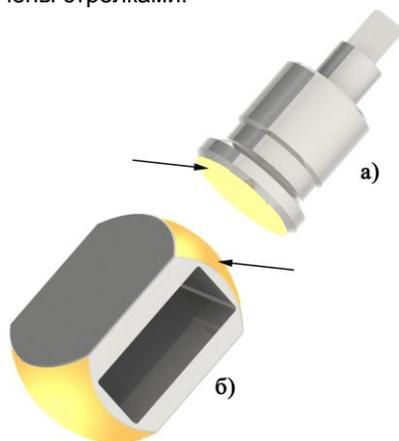


Рис 1. Детали пары трения блока парораспределения: а - «Упор», б - «Шарнир»

Эти детали являются достаточно массивными (масса детали «Упор» - 5 кг, «Шарнир» - 7 кг), а площадь их контактирующих поверхностей со-

ставляет ~60 см<sup>2</sup>. Контакт деталей осуществляется во влажнопаровой среде при повышенных температурах и при значительных удельных давлениях на контактирующих поверхностях. Для работы в таких жестких условиях эксплуатации детали изготавливаются из жаропрочных сталей типа 25Х1МФ. Кроме этого, согласно техническим условиям, необходимо также обеспечить твердость на контактирующих поверхностях не менее 500 HV ( $H_{\mu} = 5$  ГПа).

В процессах длительной эксплуатации турбины происходит, тем не менее, повышенный износ контактирующих поверхностей этих деталей, приводящий к снижению эффективности работы блока парораспределения и снижению ресурса работы турбины в целом. В связи с этим возникла задача повышения эксплуатационных характеристик деталей, составляющих указанную пару трения. Нами было предложено модифицировать рабочие поверхности деталей этого узла путем их упрочнения с помощью метода ионно-плазменного азотирования с последующим нанесением защитных покрытий при вакуумно-дуговом осаждении.

Использование процесса вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения прочностных свойств основы детали является альтернативой традиционно применяемому процессу термического (печного) азотирования, реализуемого при атмосферном давлении. В качестве дополнительной защиты от различных видов износа (эрозионного, абразивного и коррозионного) предложено использование высокотвердых износостойких покрытий на основе нитридов титана и молибдена. При этом на выпуклую поверхность детали «Шарнир» осаждали пленку нитрида молибдена, а на вогнутую поверхность детали «Упор» - нитрида титана.

### Методика эксперимента

Стадия ионного азотирования деталей происходит при зажигании в рабочей камере двухступенчатого вакуумно-дугового разряда (ДВДР) [1],

горящего в разреженной атмосфере азота. Температура на упрочняемой поверхности детали, измеренная с помощью пирометра, находилась в пределах 550-620°C. Длительность стадии азотирования в эксперименте изменяли в пределах 15-60 мин.

Модифицирование поверхности ст. 25Х1МФ для детали «Упор» с осаждением TiN-покрытия происходило по аналогичной схеме, что и для детали «Шарнир» с MoN-покрытием. Выбор режима осаждения при получении покрытий разного состава MoN и TiN производили исходя из необходимости обеспечения примерного равенства значений микротвердости  $H_v$  для этих покрытий. Такое условие продиктовано особенностями работы упрочняемых деталей в паре трения с симметричными контактными нагрузками.

Непосредственно после завершения процесса азотирования основы (сталь 25Х1МФ) на поверхность образцов вакуумно-дуговым методом осаждался тонкий ( $\leq 2$  мкм) слой металла, соответственно, титана или молибдена. Это обеспечивало более высокий уровень адгезии с более толстыми (до  $\sim 10$  мкм) нитридными слоями металлов, осаждаемыми на следующем этапе модифицирования поверхности. При этом измеренные значения микротвердостей  $H_v$  для осажденных покрытий MoN и TiN составляли  $\sim 28$  ГПа.

### Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены распределения относительного содержания азота и твердости по глубине шлифа для двух образцов - проазотированного и проазотированного с последующим осаждением покрытия MoN. Профили концентрации азота измерены с шагом 10 мкм с помощью рентгено-флуоресцентного микроанализа на электронном микроскопе.

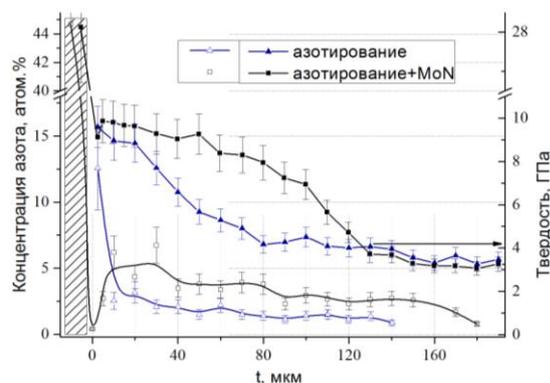


Рис. 2. Профили концентрации азота и твердости по глубине в процессах ионного азотирования и азотирования с последующим осаждением покрытия MoN. (Штриховкой обозначена область, относящаяся к покрытию)

Из рис. 2 следует, что концентрации азота и глубины его проникновения в материал подложки для указанных образцов существенно отличаются. Повышенное (до 45 ат. %) содержание азота в осажденном покрытии связано с синтезом соответствующих фаз нитрида молибдена, т.е. с нахождением азота в устойчивом (связанном) состоянии. Именно наличием этих фаз объясня-

ется и повышенный уровень твердости в осажденном нитридном слое. Под MoN-покрытием располагался тонкий промежуточный слой молибдена, осаждаемый для повышения адгезионных свойств в условиях более высокого вакуума ( $P \sim 10^{-5}$  Торр), и именно к этому слою относятся точки на кривой этого рисунка с минимальным содержанием азота. Как видно из рис. 2, пространственная протяженность ( $\sim 10$  мкм) провала, связанного с указанным минимумом, существенно превышает толщину осажденного Mo-слоя. Это, возможно, связано с процессами деазотирования поверхности стали при ее нагреве на стадии ионной бомбардировки, которую применяют перед осаждением прослойки молибдена. Из рис. 2 также следует, что концентрация азота и глубина его проникновения в материал подложки для образцов с различной ионно-плазменной обработкой существенно отличаются: на проазотированных образцах с покрытиями и концентрация азота, и глубина его залегания выше, чем для образцов, прошедших только стадию азотирования.

На рис. 3 приведены сравнительные фотографии поперечных изломов исходного и проазотированного образца с покрытием MoN. Эти фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Структуре исходной стали (рис. 3(1)) свойственно наличие характерных зернистых образований с преобладанием зерен крупного размера  $\sim 10$  мкм и более.

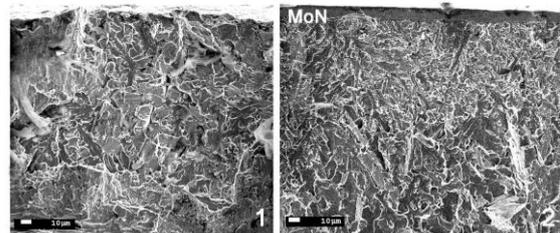


Рис. 3 Фотографии поперечных изломов: 1 – исходный образец стали 25Х1МФ, 2 – проазотированная сталь с MoN покрытием

В результате азотирования (см. рис. 3(2)) происходит существенная перестройка структуры стали, что отражается в измельчении размеров зерен до величин 1-3 мкм (непосредственно под MoN-покрытием) с тенденцией их укрупнения до  $\sim 10$  мкм при удалении от поверхности на расстоянии до 100 мкм.

Вакуумно-дуговые технологии осаждения покрытий в принципе обеспечивают их удовлетворительное сцепление с подложкой. Это достигается применением ионной очистки поверхности основы, совершаемой непосредственно перед нанесением покрытий. При такой очистке происходит не только удаление возможных загрязнений с поверхности, но инициируется процесс ионного перемешивания распыляемых атомов основы с осаждаемыми атомами покрытия.

Для ионно-плазменного азотирования с последующим нанесением защитных покрытий также характерны высокие адгезионные характеристики получаемого образования основа-покрытие.

Дополнительно этому способствует нанесение на проазотированную поверхность основы тонких (1-2 мкм) промежуточных слоев, соответственно, титана или молибдена, осаждаемых с использованием тех же катодов, что и для последующих нитридных слоев.

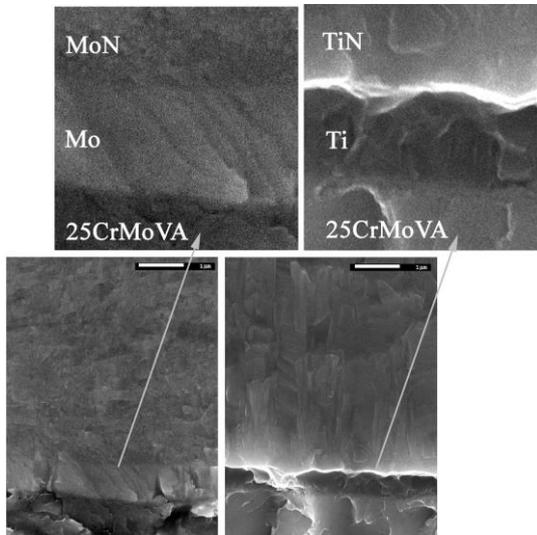


Рис. 4. Изображения поперечных изломов образцов стали с осажденными слоями металлов и их нитридов.

На рис. 4 представлены фотографии изломов образцов с покрытиями разных составов. Обращает внимание высокая степень согласованности профилей границы как между подложкой и металлом, так и между металлом и его нитридом, что свидетельствует об удовлетворительном уровне адгезии.

Для исследований коррозионной стойкости (в среде 3% NaCl) использовалась потенциометрическая методика испытаний. На рис. 5 представлены кривые зависимостей плотности тока от потенциала для следующих образцов: исходной стали, стали, проазотированной в разряде, и проазотированной стали с защитными покрытиями MoN и TiN. Также для сравнения на этом рисунке приведены результаты коррозионных испытаний стали после печного азотирования. Из хода кривой  $J(\Phi)$  для исходной ст.25Х1МФ следует, что этот материал обладает низкой коррозионной стойкостью. Проведение процессов печного или ионно-плазменного азотирования приводит к повышению антикоррозионных характеристик стали, причем второй из указанных процессов обладает преимуществом. Однако наибольшими защитными свойствами от воздействия коррозионной среды обладают образцы при комбинированном модифицировании, когда на проазотированную в газо-разрядной плазме поверхность стали нанесли покрытия составов MoN или TiN.

На рис. 6 приведены сравнительные результаты по исследованию стойкости различных образцов при абразивном воздействии. Как видно из рис. 6, применение обсуждаемых выше процессов модифицирования поверхности исходной стали повышают ее сопротивление абразивному износу.

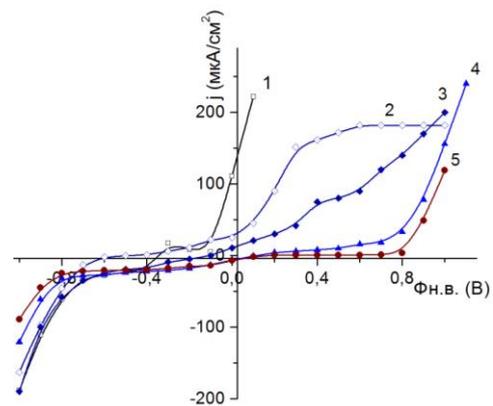


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики различных образцов в агрессивной среде при коррозионных испытаниях: 1 - сталь в исходном состоянии; 2 - сталь после печного азотирования; 3 - сталь после ионно-плазменного азотирования; 4 - проазотированная сталь с MoN-покрытием; 5 - проазотированная сталь с TiN-покрытием

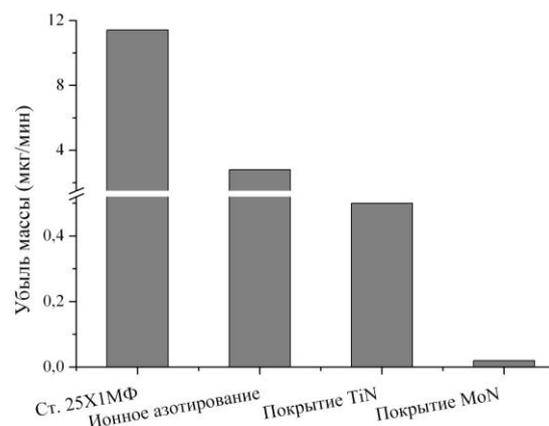


Рис. 6. Сравнительные результаты износоустойчивости различных образцов при эрозионных испытаниях

При этом азотирование в разряде увеличивает абразивную стойкость модифицированной поверхности втрое, TiN-покрытие, осажденное на проазотированную стальную основу, обеспечивает увеличение стойкости исходной стали более, чем в 20 раз, а с MoN-покрытием – до двух порядков величины.

### Заключение

Разработан процесс ионно-плазменного азотирования на крупномасштабные заводские детали, представляющие собой пары трения. В результате ионно-плазменного азотирования получены слои повышенной твердости на глубину более 100 мкм. Исследованы процессы нанесения защитных MoN и TiN-покрытий на проазотированные поверхности деталей. В выбранных режимах осаждения получены покрытия с близкими значениями микротвердости на уровне ~28 ГПа. Использование покрытий позволило существенно улучшить служебные характеристики защищаемых деталей. Коррозионная стойкость повышена до 5 раз, а абразивная стойкость – от одного до двух порядков величины.

**Список литературы**

1. Саблев Л.П., Ломино Н.С., Ступак Р.И., Андреев А.А., Чикрызов А.М. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд: характеристики и методы создания // Сборник докладов 6-ой Междунар. конференции

«Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», ННЦ ХФТИ. Харьков. 2005. Т. 2. С. 159-169.

### INCREASE OPERATIONAL RESOURCE HINGED JOINTS BY USE OF COMPLEX IONIC-PLASMA TREATMENT

V.A. Belous<sup>1</sup>), Yu.A. Zadneprovsky<sup>1</sup>), M.G. Ischenko<sup>2</sup>), N.S. Lomino<sup>1</sup>), G.I. Ischenko<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>)National Science Center "Kharkiv Institute of Physics & Technology"

1 Akademichna str., 61108 Kharkiv, Ukraine, yaz@kipt.kharkov.ua

<sup>2</sup>)PJSC "Turboatom", 199 Moskovsky ave., 61037 Kharkov, Ukraine

For increasing the service life of steel components that form a friction pair and are operated under conditions of dynamic loads, elevated temperatures and corrosive media, the process of working contact surface modification has been developed with the use of the vacuum-arc technique. The process has been realized in a two-stage technological cycle, including hardening of the base material by ion-plasma nitriding that replaces effectively the "furnace" nitriding, and a subsequent deposition of protective coatings Mo-N (molybdenum nitride) and Ti-N (titanium nitride). Various physical properties of the modified samples (hardness depth profiles, as well as structure peculiarities of nitrated layers and nitride coatings) have been investigated as functions of the parameters of the process under development. Comparative laboratory tests of service characteristics (abrasion/corrosion resistances) of the components have been made, and an essential improvement of these characteristics has been demonstrated for the modified surfaces.

### СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФОТОРЕЗИСТА ФП9120, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ P<sup>+</sup> И B<sup>+</sup>

Д.В. Шестовский

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, 1279489@mail.ru

Изучены структурные и оптические свойства пленок фоторезиста ФП9120 на кремниевой подложке, имплантированных ионами P<sup>+</sup> и B<sup>+</sup> с энергией 60 кэВ в интервале доз имплантации  $6 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока 10 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что ионная имплантация при дозе  $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> приводит к снижению шероховатости поверхности и выравниванию каверн, что обусловлено релаксацией напряжений вблизи границы раздела вследствие разогрева приповерхностного слоя мишени ионной имплантацией. Методом отражательной спектроскопии установлено, что имплантация вышеуказанными ионами не оказывает значительного влияния на отражательные характеристики пленок фоторезиста ФП9120.

**Введение**

В настоящее время сохраняется устойчивый интерес к исследованию свойств модифицированных ионной имплантацией полимеров, что объясняется перспективами создания новых материалов для производства функциональных элементов оптики и электроники [1]. Ионная имплантация позволяет улучшить такие характеристики материалов, как твердость, коэффициент трения, износостойкость, дает возможность создания многослойных структур с заранее заданными оптическими характеристиками [2-4]. Полимерные пленки фоторезиста, в частности ФП9120, который представляет собой композит из светочувствительного О-нафтохиондиазиды и фенолформальдегидной смолы, широко применяются в технологических процессах ионно-лучевой фотолитографии для изготовления полупроводниковых приборов. Однако влияние имплантации ионами P<sup>+</sup> и B<sup>+</sup> на оптические и структурные свойства пленок фоторезиста мало изучено.

В связи с этим целью данной работы было установление закономерностей изменения структурных и оптических свойств пленок фоторезиста

ФП9120, имплантированных ионами P<sup>+</sup> и B<sup>+</sup>.

**Методика эксперимента**

Расчет пробегов ионов производился с помощью программы SRIM-2012 [5]. При модификации поверхности ионами P<sup>+</sup> глубина модифицированного слоя составила 0.2 мкм, а при модификации ионами B<sup>+</sup> – 0.4 мкм.

Пленка фоторезиста толщиной 1.8 мкм нанеслась на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Имплантация ионами P<sup>+</sup> и B<sup>+</sup> с энергией 60 кэВ в интервале доз  $6 \cdot 10^{14}$  –  $1.2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> проводилась на установке «Везувий-6» при комнатной температуре в режиме постоянного ионного тока при его плотности 10 мкА/см<sup>2</sup>.

Исследование морфологии поверхности фоторезиста проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре на приборе Solver P47 PRO. Значения средних арифметических шероховатостей определялись по результатам не менее трех измерений в различных точках одного образца размером 4×4 мм.

Спектры отражения в интервале длин волн 250 – 2500 нм регистрировались при минималь-

ном значении угла падения ( $8^\circ$ ) на спектрофотометре Photon RT. Спектральное разрешение составляло не менее 1 нм, а относительная погрешность определения коэффициента отражения не превышала 1 %.

Определение показателя преломления производилось по наклону зависимости положения интерференционных максимумов от их номеров на основании формулы [6]:

$$E_m = \frac{hc}{2dn} m = E_0 m \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $m$  – номер максимума,  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света в вакууме;  $d$  – геометрическая толщина образца.

### Результаты эксперимента и обсуждение

Характерные трехмерные изображения поверхностей образцов представлены на рис. 1. На поверхности исходного образца (рис. 1а) можно наблюдать каверны (впадины), средняя арифметическая величина шероховатости  $R_a \sim 0.24$  нм, высота отдельных конусообразных структур не превышает 2.3 нм. При имплантации образцов ионами  $P^+$  и  $V^+$  (рис. 1б) дозой  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  величина  $R_a$  уменьшилась, и составляет для  $P^+$   $R_a \sim 0.14$  нм,  $V^+$   $R_a \sim 0.16$  нм, высота конусообразных структур уменьшилась и не превышает для  $P^+$  1.4 нм и для  $V^+$  1.8 нм. При последующем увеличении дозы наблюдалось незначительное изменение шероховатости.

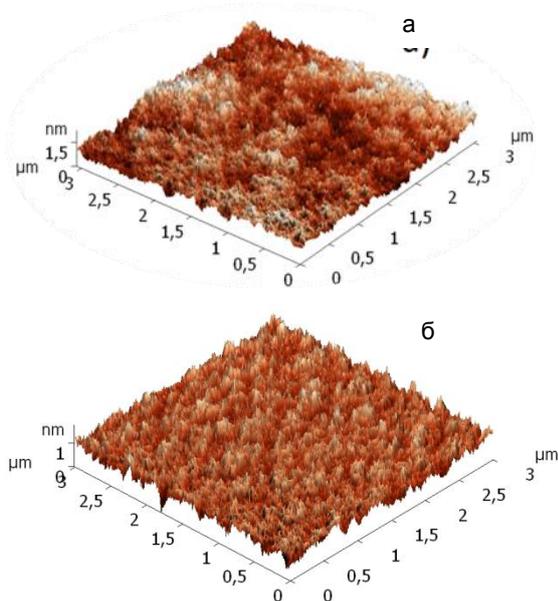


Рис. 1. АСМ изображения поверхности исходного (а) и имплантированного ионами  $V^+$  (б) дозой  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  фоторезиста ФП9120

Уже при низких дозах имплантации наблюдалось снижение шероховатости и выравнивание каверн. Это обусловлено релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления резистивной пленки. В результате воздействия ионной имплантации происходит разогрев приповерхностного слоя мишени, молекулы становятся

подвижными, поверхностная энергия минимизируется за счет уменьшения площади поверхности, что стимулирует выравнивание каверн [3, 4, 7].

Интерференционные картины спектральной зависимости отражения исходного образца и имплантированных ионами  $P^+$  и  $V^+$  образцов представлены на рис. 2 и 3 соответственно. У исходных образцов наблюдается максимум величины коэффициента отражения при  $\lambda = 320$  нм, что обусловлено структурой полимерного фоторезиста.

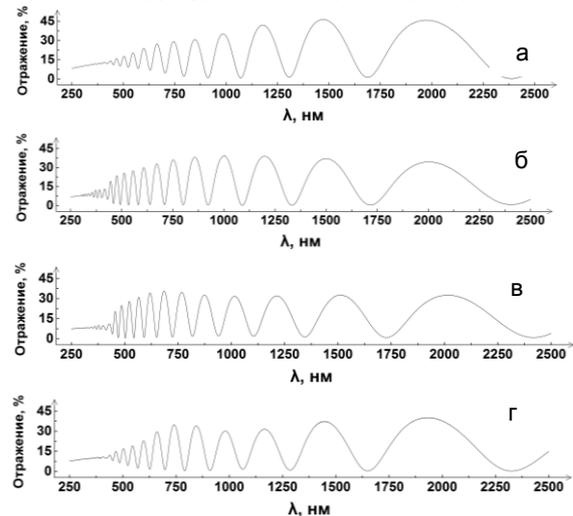


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок исходного (а) фоторезиста ФП9120 и пленок, имплантированных ионами  $P^+$  (б-г) дозой  $D$ ,  $10^{14}$  см $^{-2}$ : б – 6; в – 60; г – 120

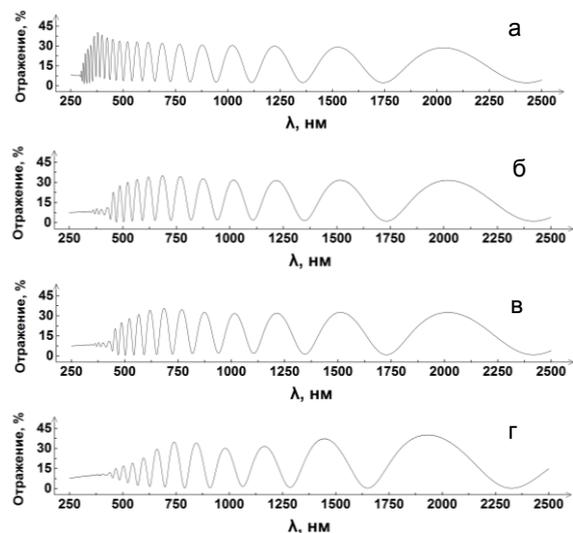


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок исходного (а) фоторезиста ФП9120 и имплантированных ионами  $V^+$  (б-г) дозой  $D$ ,  $10^{14}$  см $^{-2}$ : б – 6; в – 12; г – 60

Для образцов, имплантированных как ионами  $P^+$ , так и  $V^+$ , при дозе имплантации  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  происходит «размытие» интерференционных полос в коротковолновой области, что в первую очередь обусловлено процессами формирования приповерхностного карбонизированного слоя. При

$\lambda=320$  нм не наблюдается максимум величины коэффициента отражения, который наблюдался у исходного образца. При дальнейшем увеличении дозы имплантации происходят незначительные изменения интерференционной картины для образцов, модифицированных ионами обоих видов, что может быть следствием завершения процессов карбонизации в приповерхностном слое [8].

Расчеты интегрального коэффициента отражения показали, что он находится в пределах погрешности измерения и не зависит от дозы имплантации как ионами  $P^+$ , так и  $B^+$ .

Зависимости положений интерференционных максимумов от их номеров для исходного и имплантированных ионами  $P^+$  образцов приведены на рис. 4.

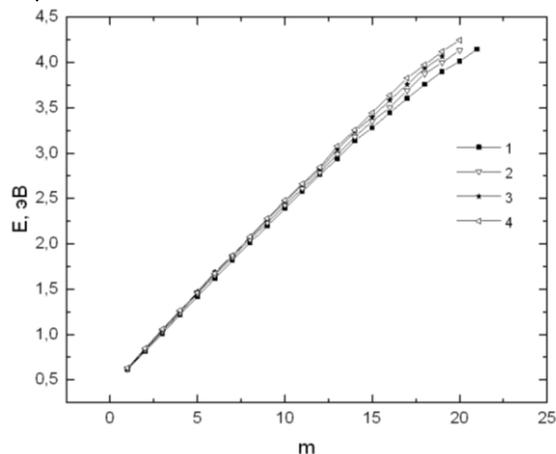


Рис. 4. Зависимость положения интерференционных максимумов от их номеров для исходного (1) и имплантированных ионами  $P^+$  образцов фоторезиста FP9120 дозами  $D$ ,  $см^{-2}$ : 2 -  $6 \cdot 10^{14}$ ; 3 -  $6 \cdot 10^{15}$ ; 4 -  $1.2 \cdot 10^{16}$

В отличие от исследований [8], где наблюдалось изменение наклона этой зависимости, в наших образцах изменение наклона зависимости практически не наблюдается. Причем наклон этой зависимости так же не изменяется с дозой имплантации для обоих видов ионов. Это не позволяет определить показатель преломления модифицированного слоя.

Оценка эффективного показателя преломления модифицированных ионной имплантацией образцов при неизменной толщине пленки фоторезиста дает величину  $n$  в интервале от 1.8 до 1.9.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований структурных и оптических свойств

пленок фоторезиста FP9120, имплантированных ионами  $P^+$  и  $B^+$  с энергией 60 кэВ в интервале доз имплантации  $6 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  при плотности ионного тока 10  $мкА/см^2$ , сделаны следующие выводы:

Показано, что ионная имплантация пленок фоторезиста на кремниевой подложке вышеуказанными ионами приводит к изменению шероховатости с 0.24 нм для исходного образца до 0.14 нм и 0.16 нм для образцов, имплантированных ионами  $P^+$  и  $B^+$  соответственно при дозе имплантации  $6 \cdot 10^{14}$   $см^{-2}$ . Это обусловлено релаксацией напряжений, вследствие разогрева приповерхностного слоя мишени ионной имплантацией. При дозе более  $6 \cdot 10^{14}$   $см^{-2}$  шероховатость практически не изменяется.

Установлено, что имплантация вышеуказанными ионами не оказывает значительного влияния на отражательные характеристики пленок фоторезиста. Так, интегральный коэффициент отражения с увеличением дозы имплантации практически не изменяется. Показатель преломления с увеличением дозы имплантации изменяется незначительно в интервале от 1.8 до 1.9.

### Список литературы

1. Korugic-karasz L.S., Hoffmann E.A. // Nonlinear Optics, Quantum Optics, 2004. V. 32. P. 135–140.
2. Kondyurin A., Bilek M. Ion Beam Treatment of Polymers. Elsevier; first edition. B. 2008. P. 317
3. Оджеев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: БГУ, 1998. С. 199.
4. Волобуев В.С. Структурные, электронно-транспортные и оптические свойства пленок полиэтилентерефталата и фоторезиста, имплантированных ионами металлов / Диссертация на соискание ученой степени. // Минск. 2012. С. 124.
5. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press, 1985. (Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. U.S.N.A. Annapolis, MD, USA. – Mode of access: <http://www.srim.org/>. – Date of access: 18.02.2017).
6. Роберт Вихард Поль. Оптика и атомная физика. М.: Наука, 1966. С. 552.
7. Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Янковский Ю.Н. // 11-я Международная конференция «ВИТТ». Минск, 2015. С.144-146.
8. Волобуев В.С., Олешкевич А.Н., Лукашевич М.Г. // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. V Междунар. науч. конф. // Минск: БГУ, 10–11 октября 2012 г. С. 31-34.

## STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE FP9120 PHOTORESIST IMPLANTED BY $P^+$ AND $B^+$ IONS

D.V. Shestovsky

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, 1279489@mail.ru

Structural and optical properties of FP9120 photoresist films on a silicon substrate implanted by 60 keV  $P^+$  and  $B^+$  ions are studied with range dose  $6 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{16}$  ions/ $см^2$  at 10  $μА/см^2$ . It was found that ion implantation with dose  $6 \cdot 10^{14}$  ions/ $см^2$  leads to reduce surface roughness and cavern alignment. It is caused by strain relaxation near the interface due to the heating of the near-surface target layer by ion implantation. Using spectra of reflection method it was established, that influence of ion implantation by the above ions on reflective characteristics of the FP9120 photoresist films was negligible.

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-Cr-Al-Y

О.А. Быценко<sup>1)</sup>, В.А. Панов<sup>1)</sup>, Е.В. Филонова<sup>2)</sup>, А.Б. Марков<sup>3)</sup>, А.Н. Раевских<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Московское машиностроительное предприятие имени В.В. Чернышева,  
ул. Вишневая 7, 125362 Москва, Россия, oksivear@yandex.ru

<sup>2)</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
ул. Радио 17, 105005 Москва, Россия, evfilonova@mail.ru

<sup>3)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,  
Академический пр. 2/3, 634055 Томск, Россия, almar@ive.hcei.tsc.ru

Проведены исследования физико-химического и структурно-фазового состояний методами оптической и аналитической электронной микроскопии поверхностного слоя до и после испытаний на сопротивление сульфидно-оксидной коррозии образцов с ионно-плазменным покрытием после модифицирования, а также в исходном состоянии. Аналогичный спектр металлофизических методов исследования был задействован для образцов после термоэкспонирования на воздухе при 1000°C. Установлено, что модифицирование поверхностного ионно-плазменного покрытия СДП2+ВСДП16 при помощи сильноточных импульсных электронных пучков позволило повысить эксплуатационные характеристики такие, как жаростойкость в 2.7 раза, а сопротивление сульфидно-оксидной коррозии в 2.5 раза.

### Введение

Надежность работы авиационных ГТД в значительной степени зависит от надежности работы лопаток турбины, которые являются наиболее нагруженными деталями, так как подвергаются действию статических, динамических, циклических нагрузок, а также испытывают циклические термические напряжения. Они работают в условиях агрессивной газовой среды при высокой температуре и подвергаются газовой коррозии, включая и сульфидно-оксидную коррозию (СОК) [1].

Одно из решений проблемы повышения сопротивления сульфидно-оксидной коррозии заключается в нанесении защитных ионно-плазменных покрытий Ni-Cr-Al-Y. Однако наличие технологических дефектов, образовавшихся при нанесении покрытия (наличие микрокапельной фракции, низкой местной адгезии, и неоднородность распределения фазовых составляющих по поверхности и глубине, а также высокая шероховатость покрытия) в процессе эксплуатации могут привести к снижению жаростойкости покрытия, а также его сопротивлению сульфидно-оксидной коррозии и требуют мероприятий для их нивелирования [2, 3].

На основании проведенных ранее исследований [4] и исходя из обоснованного практического интереса были проведены исследования жаростойкости покрытия в условиях термоэкспозиции на воздухе при температуре 1000°C и влияния СОК при 800°C на поверхностные слои покрытия СДП2+ВСДП16 до и после облучения с помощью сильноточных импульсных электронных пучков (СИЭП). Условия экспериментов были выбраны исходя из рабочих температур и условий эксплуатации рабочих лопаток современных ГТД пятого поколения. Целью данной работы было проведение исследования влияния на сопротивление СОК до и после модифицирования на поверхностный и приповерхностные слои конденсированных ионно-плазменных покрытий Ni-Cr-Al-Y.

### Материалы и методики исследования

В качестве объектов исследования были использованы образцы из жаропрочного никелевого сплава ЖС32-моно с нанесенным по серийной технологии конденсированным ионно-плазменным многокомпонентным покрытием СДП-2+ВСДП-16 без модифицирования и с последующим модифицированием СИЭП [3].

Облучение СИЭП проводили на комплексной автоматизированной электронно-пучковой установке «РИТМ-СП» по режиму: энергия электронов  $E=20$  кэВ, число импульсов  $N=10$  с последующей термообработкой при температуре 1000°C в течение 2 ч в вакууме.

Испытания на сопротивление СОК были проведены в соответствии с ПИ 1.2А-503-98. Режим испытаний – циклический: нанесение на горячую поверхность образцов солевой корки напылением раствора солей  $Na_2SO_4+NaCl$ ; выдержка при заданной температуре 800°C в течение 1 ч; охлаждение на воздухе. Общая продолжительность испытаний – 10 циклов. Оценка стойкости покрытия до и после облучения к СОК проводилась гравиметрическим методом на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$ г. Для определения кинетики процесса СОК взвешивание образцов проводили через 1, 5 и 10 циклов испытаний.

Термоэкспонирование образцов с покрытием до и после облучения при температуре 1000 °С проводилось на воздухе в муфельной печи Nabertherm №7/Н. Состояние поверхностного слоя оценивали после 6.5, 13.5, 18.5, 28.5, 50, 70 и 150 ч.

Состояние поверхности исследовали с применением лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 с последующей обработкой полученных изображений с помощью программного обеспечения.

Исследование микроструктуры покрытия проводили с применением оптического микроскопа Leica DM IRM и растрового электронного микроскопа VERIOS 460 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Oxford X-Max<sup>N</sup> 80T.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Испытание на сопротивление СОК было проведено на образцах с покрытием, нанесенным по серийной технологии до и после облучения, а также на образцах, имеющих на поверхности после облучения различные виды кратеров (многокольцевые, смежные и забоинообразные кратеры), а также трещины.

Немодифицированное покрытие после 1 цикла испытаний практически не отличается от исходного: покрытие однородное с единичными частицами капельной фазы. После 5 циклов на поверхности образцов наблюдаются отдельные места с коррозией - на поверхности наблюдаются пятна зеленого цвета. Далее, после 10 циклов испытаний, размер пятен и их количество заметно прогрессирует (рис. 1а).

После 5 циклов испытаний покрытие на образце с модифицированием без дефектов после проведения облучения с помощью СИЭП становится матовым, очагов коррозионного поражения на поверхности образца не наблюдается. Даже после 10 циклов на данном образце на покрытии нет язв от коррозии, а поверхность образца равномерно изменила цвет (нет первоначального блеска) (рис. 1б).

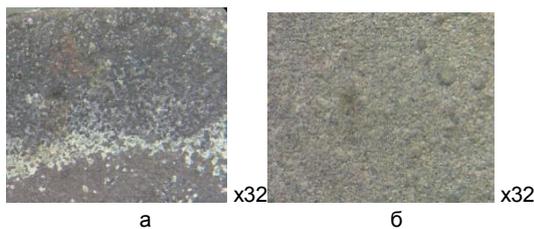


Рис. 1. Вид поверхности образцов после 10 циклов испытаний: а - в исходном состоянии; б - с модифицированием

При исследовании поверхности после испытания на сопротивление СОК с помощью методов растровой электронной микроскопии и рентгено-спектрального микроанализа было установлено, что забоинообразные кратеры в условиях сульфидно-оксидной коррозии всегда являются очагами зарождения коррозии. Однако другие виды кратеров, а именно, круглые кратеры с вогнутостью в центре и смежные (как результат затвердевания волнистого микрорельефа поверхности) кратеры круглой формы с выпуклостью в центре (выброс расплавленной капли в материала в вакуум на начальной стадии действия импульса с последующим ее возвращением на расплавленную поверхность) могут являться очагами коррозионных повреждений при СОК в случае отсутствия или недостаточного количества в микрообъеме кратера таких элементов как Cr, Al и Ni.

В процессе исследования микроструктуры образцов, имеющих дефекты, также было обнаружено, что образцы, имеющие отдельные трещины на поверхности после модифицирования, не получили своего развития в процессе проведения испытания на СОК.

Анализируя данные исследований, проведенных методами оптической и растровой электронной микроскопии, можно сделать следующие выводы, что модифицирование СИЭП поверхностного слоя покрытия СДП 2+ВСДП 16 по выбранному режиму позволило значительно повысить сопротивление сульфидно-оксидной коррозии: коррозионное поражение слоя без облучения увеличилось с 6.0 мкм до 25.0 мкм (при 5-ти циклах), а коррозионное поражение модифицированного слоя при этих же 5 циклах - 1.0 мкм и 10 мкм при 10 циклах, т.е. практически в 2.5 раза (рис. 2).

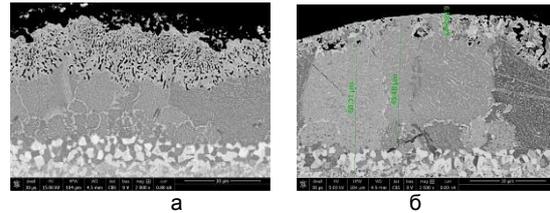


Рис. 2. Микроструктура покрытия после проведения испытаний на СОК после 10 циклов: а - без модифицирования; б - модифицированное покрытие

После термоэкспонирования при 1000°C на воздухе образцы с исходным покрытием после 6.5 ч имеют зеленый цвет, что косвенно свидетельствует об интенсивно происходящих процессах, а именно повышение активности соединений хрома с выходом на поверхность образцов и, как следствие, обеднение приповерхностных слоев хромом. В свою очередь, поверхность образцов, имеющих модифицированный слой после малых выдержек (6.5, 13.5, 18.5, 28.5), имеет серый цвет с желтым оттенком, а при более длительном экспонировании (50 и 70 ч) поверхность образцов имеет светло-коричневый оттенок, что соответствует цветам побежалости поверхности лопаток после эксплуатации при температурах, не вызывающих необратимых процессов в поверхностном слое (рис. 3).

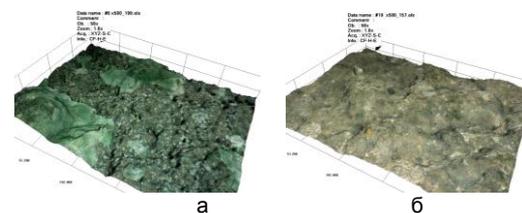


Рис. 3. Поверхность после термоэкспонирования при температуре 1000°C, 50 ч на воздухе при исследовании методом конфокальной лазерной микроскопии: а - без модифицирования; б - с модифицированием

При последующем термоэкспонировании (вплоть до 150 ч) при температуре 1000 °C на воздухе было уставлено при визуальном контроле, что поверхность образцов без модифицирования имеет темно-зеленый цвет, а модифицированные образцы имеют коричневый оттенок. Исследования поперечных образцов с помощью РЭМ показали, что наличие модифицированного

слоя на поверхности образца позволило сохранить покрытие, толщина которого составляла до испытаний 55 мкм, а после испытаний 52 мкм. Толщина покрытия образца без модифицирования до испытания составляла 53 мкм, а после - 19 мкм, т.е. защитное покрытие в условиях термоэкспонирования на воздухе при температуре 1000°C уменьшилось на 65 %, в покрытие с модифицированием лишь на 5%. Более того, следует заметить, что значительные изменения произошли и в распределение элементного состава покрытия по глубине: в образцах с модифицированным покрытием наблюдается равномерное распределение таких элементов как Cr, Ni и Al в поверхностном модифицированном слое глубиной 4.49 мкм как до, так и после исследования на жаростойкость. В образцах без модифицирования после проведения исследования жаростойкости при термоэкспонировании наблюдается значительное снижение алюминия в поверхностном слое, а также наличие большего числа окислов хрома в поверхностном слое оставшегося покрытия. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что модифицирование поверхности позволило сохранить ионно-плазменное покрытие при окислении на воздухе при температуре 1000°C, сохранив равномерный элементный состав в модифицированном слое, а также условно увеличив жаростойкость покрытия почти в 2.7 раза.

#### Заключение

Подводя итоги проделанной работы можно сделать следующие выводы:

Модифицирование СИЭП поверхностного слоя покрытия СДП 2+ВСДП 16 по выбранному режиму позволило значительно повысить сопротивление сульфидно-окисидной коррозии (в 2.5 раза).

Модифицирование поверхности также позволило сохранить ионно-плазменное покрытие при окислении на воздухе при температуре 1000°C, сохранив равномерный элементный состав в модифицированном слое, а также условно увеличив жаростойкость покрытия почти в 2.7 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект №14-08-97046 - р\_поволжье\_а, Министерства образования и науки РФ)

#### Список литературы

- 1.Новиков А.С., Пайкин А.Г., Львов А.Ф., Шулов В.А. Перспективные технологии поверхностной обработки при изготовлении и ремонте лопаток ГТД // Двигатель, 2004.Т. 32. №2. С. 18-19.
- 2.Пайкин А.Г., Крайников А.В. и др. Технологические основы модифицирования поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойким NiCrAlY покрытием с применением сверхточных импульсных электронных пучков // Физика и химия обработки материалов. 2008. №3. С. 56-60.
- 3.Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А., Теряев Д.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. Разработка электронно-лучевого технологического процесса восстановления свойств лопаток турбины ГТД из сплава ЖС26НК с жаростойким покрытием NiCrAlY // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. №3. С. 34-38.
- 4.Быценко О.А., Филонова Е.В., Марков А.Б., Белова Н.А. Влияние облучения сверхточными электронными пучками на поверхностные слои современных жаропрочных никелевых сплавов с ионно-плазменными покрытиями различного состава //Труды ВИАМ. Электрон. журнал 2016. № 6 (42). Ст. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-10-10.
- 5.Исходжанова И.В., Орлов М.Р., Григоренко В.Б., Лалтева М.А. Применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования коррозионных повреждений //Труды ВИАМ. Электрон. Журнал. 2015. №4. Ст.11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2017).

### INFLUENCE OF IRRADIATION HIGH CURRENT ELECTRONIC BEAMS ON OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF ION-PLASMA COATING NI-CR-AL-Y

O.A. Bytsenko<sup>1</sup>), V.A. Panov<sup>1</sup>), E.V. Filonova<sup>2</sup>), A.B. Markov<sup>3</sup>), A.N. Raevskih<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Chernyshev Machine Building Enterprise,

7 Vishnevaya Street, 123362 Moscow, Russia, oksiwear@yandex.ru

<sup>2</sup>All-Russian Research Institute of Aviation Materials

17 Radio str., 105005 Moscow, Russia, evfilonova@mail.ru

<sup>3</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS,

2/3 Academic ave., 634055 Tomsk, Russia, almar@lve.hcei.tsc.ru

Studies on physico-chemical and structural-phase states of surface optical methods and analytical electron microscopy of surface layer before and after tests on resistance to sulfide oxide corrosion samples with ion-plasma coating after inoculation, as well as in its original state. A similar range of metalphysical methods of research on has been tapped for samples after thermoexhibiting on air at 1000°C. Found that modifying the surface of ion-plasma coating SDP2 + VSDP16 using high-current pulsed electron beams improved performance characteristics such as heat resistance in 2,7 times, and resistance to sulfide-oxide corrosion in 2, 5 times.

## ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ZnNi/SiO<sub>2</sub>

Н.Г. Валько, В.В. Война, Д.А. Парафинюк, Д.В. Лавыш  
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, N.Valko@grsu.by

Исследованы рассеивающая способность и коэффициент поверхностного натяжения электролитов, используемых для осаждения защитных композиционных покрытий ZnNi/SiO<sub>2</sub> при воздействии рентгеновского излучения. Обнаружены зависимости рассеивающей способности электролитов и коэффициента поверхностного натяжения от температуры, а также концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> (7-15 нм) в растворе. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц в электролите рассеивающая способность и коэффициент поверхностного натяжения электролитов уменьшаются. Выявлены зависимости коэффициента поверхностного натяжения исследуемых электролитов от экспозиционной дозы рентгеновского излучения.

### Введение

Целью работы являлось изучение влияния рентгеновского излучения на рассеивающую способность (РС<sub>м</sub>) и на коэффициент поверхностного натяжения (КПН) сульфатных электролитов, используемых для осаждения защитных композиционных покрытий ZnNi/SiO<sub>2</sub> на низкоуглеродистой стали. Интерес к данным исследованиям вызван тем, что облучение электролитов рентгеновским излучением в процессе электроосаждения препятствует формированию на катоде гидроокисных осадков [1] вследствие радиолиза облучаемых электролитов и радиационно-химических превращений в них [2].

### Материалы и методы исследования

Исследовались сульфатные электролиты с концентрацией наночастиц SiO<sub>2</sub> 0.05 и 0.1 г/дм<sup>3</sup>. Облучение электролитов осуществлялось в термостатируемой кювете при температуре 23°C. Рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской установкой с напряжением на трубке 50 кВ и током 15 мА. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения варьировалась посредством изменения времени облучения электролитов. Определение КПН сводилось к измерению силы отрыва прямоугольной пластинки, толщиной 1 мм, от поверхности электролита с помощью торсионных микровесов, точность которых составляла 0.5 мг [3]. Температурные исследования КПН проводились в интервале температур от 20 до 50°C. Основной решаемой задачей являлось выявление зависимостей КПН от времени, прошедшего после облучения растворов.

Изучение рассеивающей способности электролитов по металлу проводилось в щелевой ячейке Молера согласно ГОСТ 9.309 [4]. В качестве электродов в катодном блоке использовались катоды из алюминия. Относительная погрешность метода не превышала 10%.

### Основная часть

На рисунке 1 представлены температурные зависимости КПН электролитов для осаждения ZnNi, ZnNi/SiO<sub>2</sub>, с концентрацией наночастиц в электролитах 0.05 г/дм<sup>3</sup> и 0.1 г/дм<sup>3</sup>.

Видно, что с увеличением температуры электролита КПН уменьшается, что обусловлено, в

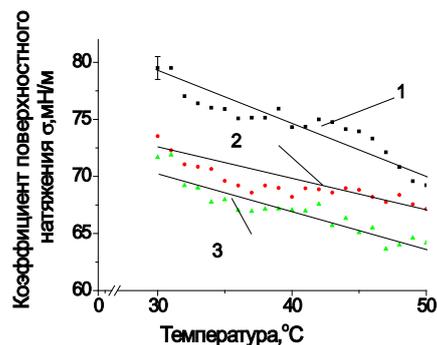


Рис. 1. Температурные зависимости КПН электролитов для ZnNi/SiO<sub>2</sub> с различной концентрацией SiO<sub>2</sub>: 1 — ZnNi; 2 — 0.05 г/дм<sup>3</sup>; 3 — 0.1 г/дм<sup>3</sup>

первую очередь, уменьшением интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Обнаружено, что КПН электролита для осаждения покрытий ZnNi снижается при добавлении в электролит наночастиц SiO<sub>2</sub>, что связано с уменьшением свободной поверхностной энергии электролита вследствие добавления частиц твердой фазы с высокими адсорбционными свойствами. Обнаружено, что с увеличением концентрации наночастиц в электролите КПН сульфатных электролитов для осаждения цинкникелевых покрытий уменьшается.

На рисунках 2-4 представлены зависимости КПН от времени, прошедшего после облучения, которые по виду отличаются от температурных и имеют нелинейный характер. Показано, что с увеличением времени облучения КПН исследуемых электролитов сначала уменьшается, потом возрастает практически до исходного значения. В процессе наблюдения за облученными электролитами в течение времени релаксации были обнаружены минимальные и максимальные значения КПН.

Обнаружено, что для КПН облученных электролитов для осаждения ZnNi время, за которое КПН достигает минимального значения, находится в пределах 50-70 мин. в зависимости от мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения.

На рисунке видно, что промежуток времени, в течение которого КПН достигает своего мини-

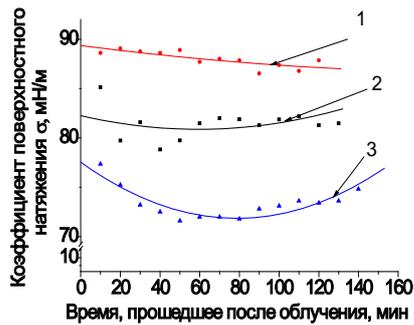


Рис. 2. Зависимости КПН электролита для ZnNi от времени, прошедшего после облучения рентгеновским излучением: 1 – 50 кР/ч; 2 – 100 кР/ч; 3 – 150 кР/ч

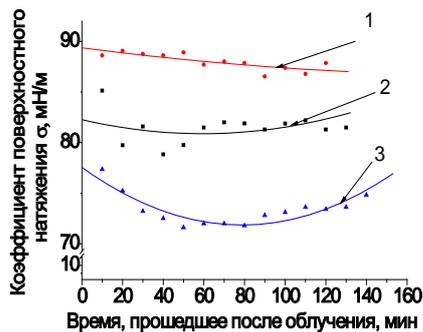


Рис. 3. Зависимости КПН электролита ZnNi с концентрацией наночастиц 0.05 г/дм<sup>3</sup>, от времени, прошедшего после облучения рентгеновским излучением: 1 – 50 кР/ч; 2 – 100 кР/ч; 3 – 150 кР/ч

мального значения при релаксации растет с увеличением мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения. Следует отметить, наблюдаемые закономерности уменьшения КПН с увеличением мощности экспозиционной дозы облучения обусловлено не только снижением потенциального ионного и молекулярного взаимодействия в растворе, но повышением электропроводности электролитов вследствие их радиолиза при облучении ионизирующим излучением, что в свою очередь, приводит к увеличению их рассеивающей способности, а также более равномерного распределения тока и восстанавливаемого металла по поверхности катода. В ходе исследования было обнаружено, что воздействие рентгеновского излучения на электролит для осаждения покрытий ZnNi ( $PC_m = 9.5\%$ ) увеличивает их рассеивающую способность на 30.4%.

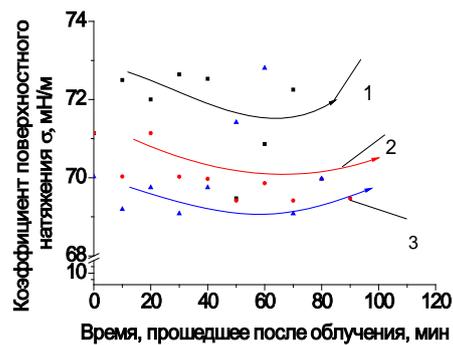


Рис. 4. Зависимости КПН электролита ZnNi с концентрацией наночастиц 0,1 г/дм<sup>3</sup> от времени, прошедшего после облучения рентгеновским излучением: 1 – 50 кР/ч; 2 – 100 кР/ч; 3 – 150 кР/ч

Добавление наночастиц в электролит приводит к незначительному снижению  $PC_m$  электролитов на 1-2%, однако, как и в случае с электролитами, используемых для осаждения покрытий без модификатора, в поле рентгеновского излучения наблюдается рост  $PC_m$ , на 20 и 25% для концентраций наночастиц в электролите 0.1 и 0.05 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

### Заключение

Таким образом, анализ результатов исследования  $PC_m$  и КПН электролитов для осаждения композиционных защитных покрытий ZnNi/SiO<sub>2</sub> позволил установить их зависимости от мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения, а также от концентрации наночастиц в электролите, заключающиеся в уменьшении КПН и  $PC_m$  с увеличением концентрации наночастиц в электролите, а также в увеличении  $PC_m$  и уменьшении КПН с увеличением мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения.

### Список литературы

1. Valko N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field// ИзвестияВузov. Физика. Т.57. №12. С. 87.
2. Ликаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 439 с.
3. Война В.В., Валько Н.Г. Молекулярная физика: лабораторный практикум: пособие. Гродно: ГрГУ, 2012. 183 с.
4. Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий: ГОСТ 9.309-86. Введ. 21.01.86. Минск.

## THE INFLUENCE OF THE X-RAY IRRADIATION ON THE COEFFICIENT OF PHYSICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTES USED FOR DEPOSITION COMPOSITE COATINGS

N. Valko, V. Vojna, D. Parafinyuk, D. Lavysh

Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko str., 230023 Grodno, Belarus, N.Valko@grsu.by

The paper presents the results of an investigation of the throwing power and surface tension coefficient of electrolytes used for electrolytic deposition of protective composite coatings ZnNi / SiO<sub>2</sub>. It is found the coefficient of surface tension and the throwing power dependencies from the temperature, concentration of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the solution and X-ray irradiation.

## ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

В.А.Губанов<sup>1)</sup>, В.А.Лиопо<sup>2)</sup>, Е.В.Овчинников<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт синтетического каучука, ул. Гапсальская 1, 198035 Санкт-Петербург, Россия, office@fgupniisk.ru

<sup>2)</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, ovchin@grsu.by

В работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований создания наноструктурированных тонкослойных покрытий, сформированных на базе фторсодержащих олигомеров в зависимости от технологических параметров получения (вида энергетического воздействия, дозы излучения). Показано, что совмещение в одном технологическом цикле нескольких операций (активация поверхности, модифицирование тонкопленочного покрытия), значительно ускоряет процессы структурообразования в покрытии, что значительно усиливает процессы энергопереноса.

### Введение

Широкое применение в промышленности получили тонкопленочные покрытия на основе фторсодержащих олигомеров, известных под торговыми марками «Фолеокс» и «Эпилам». Для придания тонкопленочным покрытиям заранее заданных эксплуатационных характеристик применяют различные методы структурного модифицирования. Методы основаны на предварительном активировании макромолекул полимерной матрицы с последующим их осаждением на поверхности субстрата. Применяют также методы предварительной активации поверхности, на которую наносят покрытие (рентгеновское, лазерное излучение, коронный и тлеющий разряд,  $\beta$ -излучение, механоактивация). Эффективна активация макромолекул путем плазмохимического иницирования и растворения олигомеров в летучих растворителях. Широко используемым методом является активация макромолекул фторсодержащих олигомеров после осаждения на субстрат. В результате этого полученные радикалы макромолекул «прививаются» к поверхностному слою, образуя прочные хемосорбционные связи [1-3].

### Основная часть

При проведении исследований использовали: системный анализ, ИК - спектроскопию пропускания и НПВО, ЭПР - спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-термический анализ, электронную просвечивающую и растровую, оптическую и атомно-силовую микроскопию, методы двухлучевой интерферометрии. Использовали различные виды структурного модифицирования: СВЧ-излучение, рентгеновское и лазерное излучение, коронный разряд.

Воздействие рентгеновского излучения приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности металлов, обработанных фторсодержащими олигомерами. При начальных временах облучения покрытий (до 15 мин), сформированных из неполярного фолеокса, образуются кластеры «чешуйчатого» типа. Увеличение дозы облучения (от 30 мин и выше) существенно не изменяет морфологию поверхностных слоев. Облучение покрытий, сформированных из неполярных фолеоксов, приводит к аналогичным результатам, однако указанные структуры образуются

при времени облучения  $t=30$  мин, а размеры «чешуек» в 3 – 4 раза меньше. Воздействие рентгеновского излучения приводит к увеличению удельной поверхности пленок, что также косвенно подтверждает образование наноструктур в пленках ФСО. Аналогичные эффекты структурирования происходят при воздействии СВЧ и лазерного излучения на покрытия фторсодержащих олигомеров, сформированных на подложках различной природы (рис. 1).

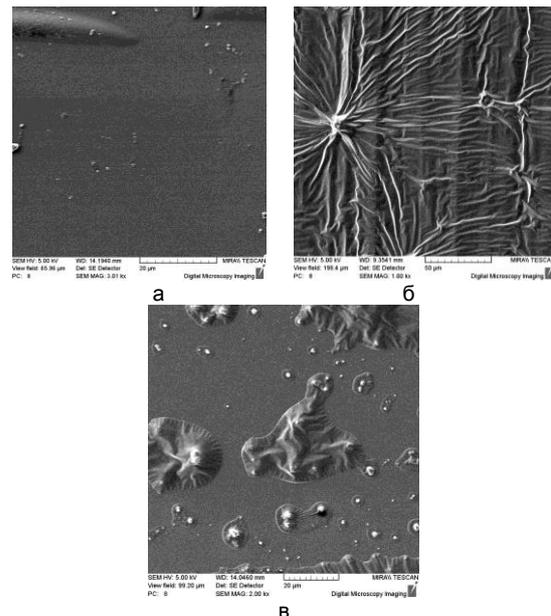


Рис. 1. Морфология пленок олигомеров Ф1 на металлах после воздействия СВЧ-излучения: а - исходное покрытие, б - обработка покрытия СВЧ-излучением в течение 3 с, в - обработка покрытия СВЧ-излучением в течение 10 с

Обработка пленки ФСО, нанесенных на металл мягким рентгеновским излучением приводит к инверсии дихроизма, что позволяет предположить наличие жидкокристаллического состояния у фторсодержащих олигомеров. Установлено, протекание процессов кристаллизации в пленках ФСО при воздействии мягкого рентгеновского излучения, причиной являются химические превращения – сшивка, циклизация. Изменения в структуре ФСО выражаются в появлении в ИК-спектрах (МНПВО и ВО) дополнительных пиков в

области  $1600\text{-}1900\text{ см}^{-1}$ ,  $1720\text{-}1780\text{ см}^{-1}$ , уменьшение значений оптической плотности полос поглощения  $980$ ,  $1280$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  и т.п. Тип подложки оказывает различное каталитическое действие на процессы сшивки и циклизации в пленках ФСО. Под воздействием излучения в присутствии кислорода в пленках олигомера возможно образование свободных радикалов, что и приводит к образованию пероксикислот. Пероксикислоты, взаимодействуя с насыщенными соединениями, образуют сшитые структуры. Другим возможным процессом является декарбоксилирование с образованием ненасыщенных соединений. Подтверждением протекания как первого, так и второго механизма структурных изменений в пленках ФСО является появление в спектрах полос поглощения в области  $1700\text{-}1800$ ,  $1870\text{-}1900\text{ см}^{-1}$ .

Тип подложки оказывает значительное влияние на ориентацию фторсодержащих олигомеров, также значительное влияние оказывает и время облучения покрытия (рис. 2) [4].

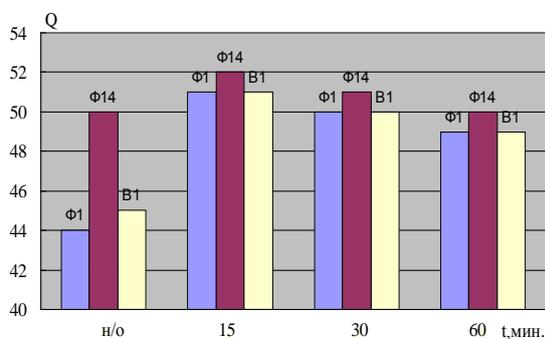


Рис. 2. Зависимость угла ориентации фторсодержащих олигомеров на поверхности NaCl от воздействия рентгеновского излучения

Проведенные исследования по изучению ориентации фторсодержащих олигомеров на щелочно-галлоидных кристаллах, что наибольшие изменения в ориентации ФСО при воздействии рентгеновскими лучами наблюдаются для полярных фолеоксов при начальных временах облучения.

Воздействие излучения на пленку, сформированную из неполярного фолеокса не приводит к явным ориентационным процессам. Проведенные исследования процессов структурообразования и ориентации на активных минеральных подложках методом рентгеноструктурного анализа, подтверждают появление кристаллических и псевдокристаллических областей в пленках ФСО, т.к. ката-

лизатором данного процесса выступают как сама подложка, так и излучение, воздействующее на эту пленку. Установлена корреляция между временем облучения и экспериментальными параметрами интенсивности рефлексов, позволяющая оценить процесс образования кристаллических и квазикристаллических областей в покрытиях фторсодержащих олигомеров.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что энергетическое воздействие на покрытия фторсодержащих олигомеров имеют общий механизм, однако, необходимо при этом учитывать величину энергетического воздействия, активность покрытия и подложки, на которой сформировано покрытие. Синергическое сочетание данных факторов сказывается на интенсивности структурных изменений в покрытии, что предопределяет физические, химические, механические характеристики данной системы. Изучен процесс влияния энергетических факторов на структуру и свойства тонкопленочных покрытий из фторсодержащих олигомеров, сформированных на металлических подложках. Воздействие технологических факторов (температуры, СВЧ- мягкого рентгеновского излучения) на структуру покрытий, сформированных на неметаллических подложках из фторсодержащих олигомеров, способствует образованию сферолитных надмолекулярных структур. В результате данного воздействия образуются граничные слои с минимальной подвижностью макромолекул. С увеличением толщины покрытия и дозы энергетического воздействия ориентационное влияние твердой подложки уменьшается, преобладающее влияние на структуру и свойства пленок оказывают надмолекулярные образования.

### Список литературы

1. Овчинников Е.В., Струк В.А., Губанов В.А. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение. Гродно: ГГАУ, 2007. 326 с.
2. Шагойка А.Г., Кравченко К.В., Тихоненко А.В. и др. Модифицирование многослойных композиционных покрытий СВЧ-излучением // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2015. № 3. С. 67-72.
3. Овчинников, Е.В. Влияние мягкого рентгеновского излучения на трение пары металл-полимер // Физика и технология тонкопленочных материалов. Выпуск 2. Гомель, 1994. С. 25-30.
4. Овчинников, Е.В. Ориентация фторсодержащих олигомеров типа «фолеокс» и их триботехнические свойства // Трение и износ. 1994. Т. 15. № 6. С. 1098-1101.

## EFFECT OF RADIATION ON THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THIN-FILM FLUORIDE-CONTAINING COATINGS

V. A. Gubanov<sup>1</sup>), V. A. Liopo<sup>2</sup>), Y. V. Auchynnikau<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>)S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber,

1 Gapsalskaya str., 198035 St. Petersburgoffice, Russia, @fgupniisk.ru

<sup>2</sup>)Grodno State University Yanka Kupaly, 22 Ozsheshko str., 230023 Grodno, Belarus, ovchin@grsu.by

The paper presents the results of theoretical and experimental studies on the creation of nanostructured thin-layer coatings formed on the basis of fluorine-containing oligomers, depending on technological production parameters (the type of energy impact, radiation dose). It is shown that the combination of several operations in one

technological cycle (activation of the surface, modification of the thin-film coating) significantly accelerates the processes of structure formation in the coating, which significantly enhances energy transfer processes. Studies have shown that the energy impact on coatings of fluorine-containing oligomers has a common mechanism, but it is necessary to take into account the magnitude of the energy impact, the activity of the coating and the substrate on which the coatings are formed. A synergistic combination of these factors affects the intensity of structural changes in the coating, which predetermines the physical, chemical, and mechanical characteristics of the system. The process of influence of energy factors on the structure and properties of thin-film coatings from fluorine-containing oligomers formed on metal substrates was studied. The influence of technological factors (temperature, microwave soft X-ray radiation) on the structure of coatings formed on nonmetallic substrates from fluorine-containing oligomers promotes the formation of spherulitic supramolecular structures. As a result of this action, boundary layers are formed with minimal mobility of macromolecules. With an increase in the thickness of the coating and the dose of energy, the orientational effect of the solid substrate decreases, and the supramolecular structures exert a predominant influence on the structure and properties of the films.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАРБИДОВ НИОБИЯ, МЕДИ НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ

А.К. Кулешов, В.В. Углов, В.М. Анищик, Д.П. Русальский  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [kuleshak@bsu.by](mailto:kuleshak@bsu.by)

Ионно-плазменным методом на твердосплавном дереворежущем инструменте были сформированы покрытия, состоящие из верхнего слоя наноразмерных кристаллитов карбидов NbC и меди, а также нижележащего слоя NbC<sub>0.7</sub>. Покрытия из NbC имели твердость 55 ГПа, покрытия NbC-Cu при относительном содержании 11-16 атомарных долей меди и наличия подслоя из NbC<sub>0.7</sub> имели твердость 44-35 ГПа, адгезионную прочность не менее 150 Н, удельный объемный износ инструмента с такими покрытиями уменьшился в 10 раз.

### Введение

Проведенные исследования показали, что износостойкие покрытия на твердосплавном инструменте, используемом для металлообработки на основе различных типов высокотвердых тугоплавких соединений нитридов, оксидов, обладающих низкой адгезионной активностью к обрабатываемым металлическим сплавам, не могут эффективно улучшить эксплуатационную стойкость дереворежущего инструмента [1]. Формирование композиционных ионно-плазменных покрытий, состоящих из высокотвердых карбидов тугоплавких металлов и пластичных металлов при определенных соотношениях обеих фаз позволяет более чем в 2 раза уменьшить объемный износ при высокопроизводительном резании композиционных древесностружечных плит [2]. Для достижения более высокого эффекта упрочнения дереворежущего инструмента, возможностью управления соотношений твердых фаз и металла в покрытии, во взаимосвязи с их структурным состоянием, твердостью, адгезией в работе изучалось фазово-структурное состояние, элементный состав, твердость, адгезия и износ поверхностных слоев твердого сплава с покрытиями, полученными при вариации режимов их осаждения, состоящем в увеличении времени ионной обработки ионами ниобия, варьировании соотношения токов горения дуг катодов металлов ниобия и меди и режима напуска метана.

### Методика эксперимента

Твердый сплав, на который наносились покрытия, представлял собой промышленные образцы ножей для фрезерного деревообрабатывающего инструмента. Конденсация покрытий при

использовании одного катода Nb на твердосплавные фрезерные ножи проводилась в двух режимах. Основное отличие второго режима (обозначим Б) от первого режима (обозначим А) представляло собой увеличение времени ионной обработки ионами ниобия до нескольких минут, и плавное увеличение давления реакционного углеродсодержащего газа (метана) до величины 10<sup>-1</sup> Па. Осаждение композиционного покрытия проводилось при одновременном горении двух металлических катодов Nb и Cu в режиме Б. Были получены покрытия на твердосплавном инструменте, в которых относительное содержание ниобия было больше меди в 8 (11 ат. % Cu), 5 (16 ат. % Cu), 3 (25 ат. % Cu) раза. Введем соответствующие обозначения для этих образцов: (NbC-Cu)<sub>8</sub>, (NbC-Cu)<sub>5</sub>, (NbC-Cu)<sub>3</sub>. Время осаждения покрытий NbC-Cu не превышало 3 минут.

Фазовый состав инструмента с покрытиями исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Ultima IV. Определение концентрации металлов в покрытии проводилось методом растровой электронной микроскопии с использованием прибора LEO 1455 VP. Микротвердость поверхностных слоев измерялась методом Кнуппа и Виккерса на приборе Wilson Instruments 402MVD при нагрузке 0,5, 1 и 2 Н.

Измерение адгезионной прочности образцов с покрытиями проводилось на установке «скретч-тестер». Скорость движения алмазного индентора с закруглением 0,5 мм была 20 мм/мин, максимальная нагрузка на индентор достигала 150 Н. Для определения удельного объемного износа покрытий проводилась профилометрия трека износа после возвратно-поступательного движе-

ние по поверхности покрытия в течение 30 минут алмазного индентора под нагрузкой 20 Н, и по ней рассчитывался усредненный удельный объемный износ.

### Экспериментальные результаты

Анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 1 (а) от покрытия, осажденного с использованием катода из ниобия в режиме А, свидетельствует, что дифракционные рефлексы принадлежат карбиду WC исходного твердого сплава, а также имеются дифракционные пики, соответствующие стехиометрическому кубическому карбиду NbC [4]. На дифрактограмме от покрытия, осажденного в режиме Б, дифракционные рефлексы в интервале углов для NbC представляют собой интегральную сумму двух дифракционных пиков. Выделение их с использованием гауссовой аппроксимации и расчета параметров кубических решеток, соответствующих этим отдельным пикам, а также сравнение их с литературными данными для фаз NbC и NbC<sub>0.7</sub>, в котором соотношение C/Nb составляет 0.7 [5], позволило определить, что фазовый состав синтезированного покрытия, осажденного в режиме Б, представляет собой сумму фаз карбидов NbC и NbC<sub>0.7</sub> (таблица 1).

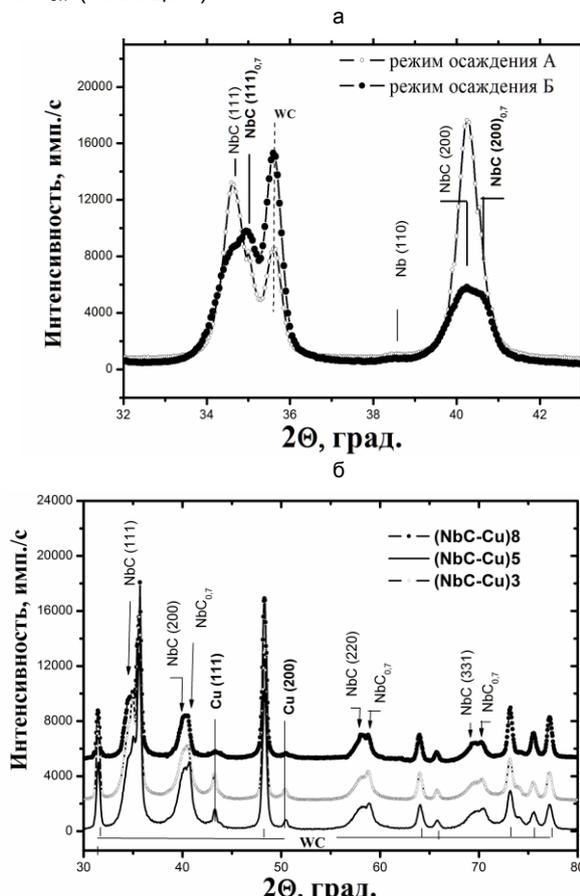


Рис. 1. Дифрактограммы от образцов инструмента с покрытиями на основе NbC и Cu: а - при использовании катода из ниобия в двух режимах осаждения А и Б; б - при использовании двух катодов из ниобия и меди, режим осаждения Б.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток для рентгеновских пиков от покрытий Nb-C и NbC-Cu и литературные данные

Виды покрытий	Параметр кристаллической решетки, нм, ( $\pm 0,0003$ )	
	Пик 1	Пик 2
Nb-C (режим А)	0,4480	нет
Nb-C (режим Б)	0,4482	0,4442
(NbC-Cu)3	0,4472	0,4442
(NbC-Cu)5	0,4475	0,4438
(NbC-Cu)8	0,4476	0,4439
Литературные данные [5]	NbC	NbC <sub>0.7</sub>
	0,447	0,443

Следует отметить, что формирование слоя нестехиометрического карбида ниобия NbC<sub>0.7</sub>, толщиной 0.3-0.4 мкм происходит в результате плавного перехода от режима ионной бомбардировки ниобием к осаждению покрытия при плавном уменьшении потенциала смещения от 1 кВ до 200 В при одновременном увеличении давления метана от малых значений до 10<sup>-1</sup> Па.

Рентгенограммы от композиционных покрытий NbC-Cu показаны на рисунке 1б. На них помимо рефлексов карбидов имеются дифракционные рефлексы от меди. Оценка размера кристаллитов NbC, NbC<sub>0.7</sub> и Cu в синтезированных покрытиях проводилась по соотношению Дебая-Шерера после гауссовой аппроксимации соответствующих экспериментальных дифракционных пиков. Результаты показали, что в композиционных покрытиях размер кристаллитов NbC и NbC<sub>0.7</sub> становится меньше (~ 10 нм), чем в покрытиях, содержащих только карбиды ниобия (18-54 нм).

Значения твердости покрытий Nb-C, осажденных на твердый сплав в режимах А и Б, не отличаются друг от друга и составляют 55±5 ГПа. Твердость покрытий NbC-Cu уменьшается с 45±4 ГПа до 35±4 ГПа с ростом содержания меди в них. Высокие значения твердости как Nb-C, так и NbC-Cu покрытий являются результатом синтеза наноразмерной структуры карбидов ниобия и высокого уровня остаточных механических напряжений в карбидах ниобия.

Для всех покрытий зависимость изменения величины нагрузки от длины трека алмазного индентора при адгезионных испытаниях была одинаковой. На этой зависимости (рис. 2) отмечены величины длин треков, соответствующих частичному или полному отслоению исследуемых покрытий, определенному с помощью оптического микроскопа.

Нагрузка, приводящая к полному отслоению покрытия NbC, осажденного в режиме А, не превышает 20 Н. Для покрытия TiN толщиной 3 мкм, сформированного при стандартных условиях осаждения, значение нагрузки для полного отслоения не превышает 40 Н. Нагрузка начала частичного отслоения покрытия из NbC и NbC<sub>0.7</sub>, сформированного с использованием режима Б, составляет 80 Н, полное отслоение происходит при 100 Н. Для композиционных покрытий (NbC-Cu)8, (NbC-Cu)5 полного отслоения покрытия при максимальной нагрузке адгезионных испытаний в

150 Н не наблюдается, происходит только начальное отслоение маленьких участков покрытия, которые едва различимы в оптический микроскоп. Это означает, что величина нагрузки начала отслаивания (NbC-Cu)8, (NbC-Cu)5 покрытий возрастает не менее чем на 50 % по отношению к покрытию, состоящему из NbC и NbC<sub>0.7</sub>.

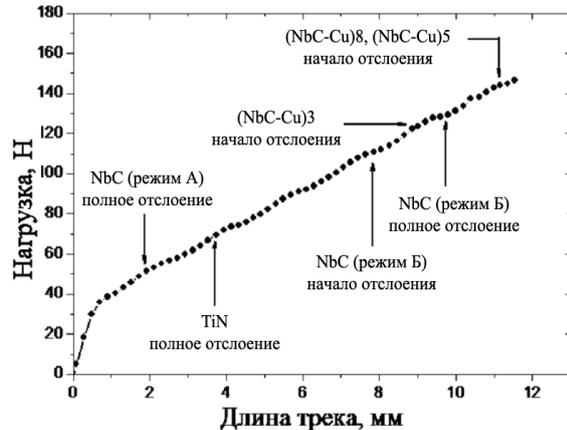


Рис. 2. Зависимость изменения величины нагрузки от длины трека алмазного индентора при адгезионных испытаниях покрытий Nb-C и NbC-Cu с отметками типа отслоений соответствующих покрытий

Значения удельного объемного износа покрытий, полученных в результате профилирования треков износа, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Удельный объемный износ Nb-C и NbC-Cu покрытий на дереворежущем инструменте

Виды покрытий	Удельный объемный износ, $10^{-15} \text{ м}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$
Твердый сплав	2.8
TiN	2.3
Nb-C (режим А)	6.3
Nb-C (режим Б)	0.45
(NbC-Cu)3	0.67
(NbC-Cu)8	0.13

Следует отметить, что удельный объемный износ покрытия из NbC, осажденного в режиме А с твердостью 55 ГПа, сформированного без подслоя из NbC<sub>0.7</sub> и имеющего слабую адгезию к сплаву обладает большим износом, чем твердый сплав. Синтез слоистых композиционных покрытий из наноразмерных карбидов NbC и нанокристаллитов меди с подслоями из NbC<sub>0.7</sub> на твердо-

сплавном режущем инструменте позволяет более чем в 10 раз уменьшить удельный объемный износ по сравнению с инструментом без покрытия, или с покрытием из TiN.

### Заключение

Ионно-плазменные потоки ниобия высокой плотности в среде метана формируют последовательность слоев на поверхности твердого сплава на основе NbC<sub>0.7</sub> и NbC. Дальнейшее воздействие совмещенных ионно-плазменных потоков ниобия и меди позволяет синтезировать композиционные покрытия из наноразмерных карбидов NbC и нанокристаллитов меди, в интервале концентраций меди от 11 до 25 атомных долей.

В композиционных покрытиях NbC-Cu размер кристаллитов NbC становится меньше (~ 10 нм), чем в покрытиях, содержащих только карбиды ниобия (18-54 нм), при этом твердость композиционных покрытий имеет высокие значения (35-45 ГПа).

При адгезионных испытаниях покрытий NbC-Cu (11-16 атомарных долей Cu) имеют критическое напряжение начала частичного отслоения 150 Н, что в 4 раза больше напряжения полного отслаивания для «стандартного» покрытия TiN и не менее чем на 50 % больше, чем для покрытия из NbC и NbC<sub>0.7</sub>.

Удельный объемный износ покрытий NbC-Cu (11-16 атомарных долей Cu) более чем в 10 раз меньше, чем износ инструмента без покрытий, и в 3 раза меньше износа инструмента с наиболее износостойкими покрытиями из NbC и NbC<sub>0.7</sub>.

### Список литературы

- Кулешов А.К., Углов В.В., Русальский Д.П., Гришкевич А.А., Чаевский В.В., Гаранин В.Н. // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 3. С. 52-62.
- Кулешов А.К., Углов В.В., Гришкевич А.А., Чаевский В.В., Русальский Д.П. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. трудов X Межд. конф., 16–18 сентября 2014 г. В 3-х книгах. Минск: ФТИ НАН Беларуси. 2015. Кн. 2. С. 200–204.
- Кулешов А.К., Углов В.В., Анищик В.М., Русальский Д.П. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. трудов XII Межд. конф. 13–15 сентября 2017 г. Минск: ФТИ НАН Беларуси (в печати).
- JCPDS Data Cards, 38-1364 (International Center of Diffraction Data. Swarthmore. PA. 1997).
- Курлов А.С., Гусев А.И. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. В.12. С. 2398.

## SYNTHESIS HIGH HARDNESS COATINGS FROM NON-SIZED CARBIDS OF NIOBIUM, COPPER ON HARD ALLOY WOOD-CUTTING TOOLS

A.K. Kuleschov, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, D.P. Rusalsky

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

Coatings from nanosize crystallites of NbC and copper on hard alloy wood cutting tools with a sublayer of NbC<sub>0.7</sub> were formed of vacuum-arc deposition when using two Nb and Cu cathode sources. Composite coatings with a relative content of 11-16 atomic fractions of copper in them had an adherent strength of at least 150 N, the specific volumetric wear of the tool with such coatings decreased by a factor of 10.

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИМПЛАНТАЦИИ Хе НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Sn-Zn И Sn-Zn-Bi

О.В. Гусакова<sup>1)</sup>, В.Г. Шепелевич<sup>2)</sup>, С.В. Гусакова<sup>2)</sup>, А.Л. Козловский<sup>3, 4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова,  
ул. Долгобродская 23, 220070 Минск, Беларусь, ol.gusakova@gmail.com

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by, husakova@bsu.by

<sup>3)</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,

пр. Сатпаева 2, 010008 Астана, Казахстан

<sup>4)</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК,

пр. Абылай хана 2/1, 010008 Астана, Казахстан, artem88sddt@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния имплантации ионами ксенона на микроструктуру и механические свойства быстрозатвердевших фольг эвтектических сплавов Sn-Zn и Sn-Zn-Bi. Актуальность исследования сплавов систем Sn-Zn и Sn-Zn-Bi связана с необходимостью разработки бессвинцовых припоев. Изучены структурно-фазовые изменения после имплантации сплавов Sn-9.8 мас.%Zn и Sn-8 мас.%Zn-3мас.% Bi высокоэнергетическими ионами ксенона. Исследовано влияние дозы имплантации на микротвердость.

### Введение

Ограничения на использование свинца из-за его вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду приводят к необходимости разработки материалов для бессвинцовой пайки [1]. Использование эвтектических сплавов Sn-Ag, Sn-Ag-Cu ограничено температурой плавления, а сплава Sn-Bi - высокой ценой. Сплав Sn-9 мас.% Zn имеет температуру плавления 198.5°C близкую к эвтектике Sn-Pb ( $T_{пл} = 183^\circ\text{C}$ ). Однако из-за высокой концентрации цинка он склонен к окислению. В трехкомпонентном сплаве Sn-Zn-Bi температура эвтектики снижается в сторону меньшего содержания цинка, а изготовление материалов при сверхбыстром охлаждении обеспечивает сужение температурного интервала плавления [2]. Устойчивость изделий к воздействию излучений определяется материалами активных и монтажных элементов, что делает актуальным исследование радиационной стойкости быстрозатвердевших фольг эвтектических сплавов Sn-Zn и Sn-Zn-Bi.

### Основная часть

Фольги сплавов Sn-9.8 мас.%Zn и Sn-8 мас.% Zn-3мас.% Bi получались при затвердевании тонкого (50-80 мкм) слоя расплава, полученного при его растекании по поверхности вращающегося с линейной скоростью 15 м с<sup>-1</sup> медного кристаллизатора диаметром 20 см.

Имплантация проводилась на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 Астанинского филиала Института ядерной физики (г. Астана). Ионы Хе формируются с использованием источника на основе электронно-циклотронного резонанса. В камеру источника подается ксенон, где под воздействием СВЧ-волн с частотой 14.5 ГГц происходит его ионизация. Облучение проводилось с энергией ускорителя 1.75 МэВ/нуклон, достигаемой при работе ВЧ-системы ускорителя на частоте 16.65 МГц. Имплантация фольг с дозой от 10<sup>10</sup> до 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> осуществлялась со стороны

поверхности, прилегающей к кристаллизатору, при комнатной температуре.

Исходные фольги метастабильны, они представляют собой пересыщенный твердый раствор на основе  $\beta$ -Sn [3]. При комнатной температуре наблюдается распад пересыщенного твердого раствора. Поэтому проводились сравнительные исследования микроструктуры и зеренной структуры исходных, контрольных и облученных образцов.

Изучалась микроструктура поверхности фольги, подвергнутой имплантации, а также ее поперечное сечение. Микроструктура наблюдалась с помощью РЭМ в отраженных электронах. Зеренная структура исследовалась методом ДОО. Микротвердость измерялась на ПМТ-3 при нагрузке 10 г и выдержке 10 секунд при каждом измерении.

Исследования микроструктуры эвтектического сплава Sn-9.8 мас.% Zn показали, что в сечении образца, имплантированного ионами Хе с дозой 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>, наблюдается увеличение количества выделений Zn, локализованных преимущественно у поверхности, подвергнутой имплантации (рис. 1).

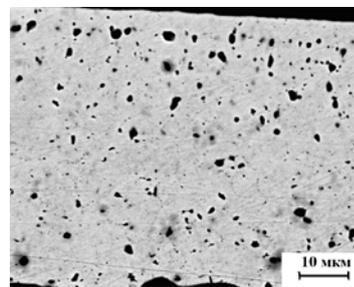


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Sn-9.8 мас.%Zn, имплантированной ионами Хе дозой 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>

Имплантация Хе вызывает изменение микроструктуры фольг сплава Sn-9.8 мас.% Zn. По

сравнению с контрольным (рис. 2а) в имплантированном образце (рис. 2б) содержится большее количество мелких включений цинка. Анализ показывает, что имплантация высокоэнергетических ионов ксенона приводит к бимодальному распределению включений Zn по размерным группам (рис. 2в), в отличие от распределения с одним максимумом, характерным для состаренных фольг сплавов на основе олова [3].

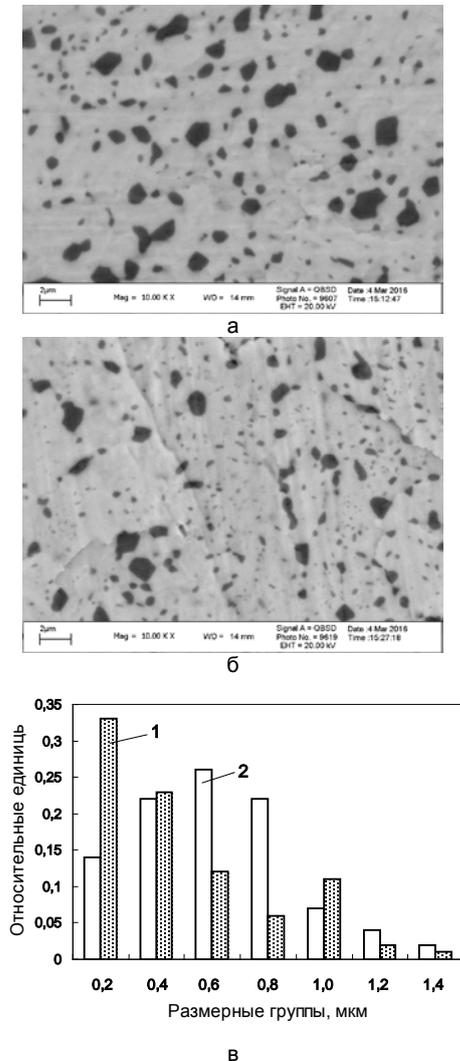


Рис. 2. Микроструктура поверхности фольги сплава Sn–9.8 мас.%Zn: а- контрольный образец, б – образец, имплантированный ксеноном дозой  $10^{12}$  и распределение включений Zn по размерным группам (в): 1- имплантированный, 2 – контрольный образец

Наблюдаемый эффект обусловлен радиационно-стимулированными процессами растворения дисперсных включений цинка исходного сплава, что приводит к подавлению процессов распада пересыщенного твердого раствора на основе олова. Большое количество дисперсных выделений Zn формируется в результате распада твердого раствора при хранении образца после имплантации. Наблюдаемое на поперечном сечении фольги увеличение плотности и размера выделений цинка на расстоянии 6-8 мкм от поверхности образца соответствует проективному

пробегу ионов ксенона в олове. Большое количество радиационных дефектов и радиационно-термическое воздействие стимулируют активную диффузию атомов цинка и обеспечивают рост крупных выделений, особенно на границах зерен.

В результате имплантации ксенона в быстротвердевшие фольги эвтектического сплава Sn–Zn–Bi наблюдается выделение фазы висмута из пересыщенного твердого раствора на основе  $\beta$ -Sn (рис. 3б). При этом в контрольных фольгах, хранившихся при комнатной температуре (рис. 3а), а также в образцах, подвергавшихся отжигу в течение 30 минут при температуре  $100^\circ\text{C}$  [4] выделения фазы висмута не обнаружено. Обращает на себя внимание, что после имплантации ксенона выделения висмута формируются только на поверхности существующих включений цинка.

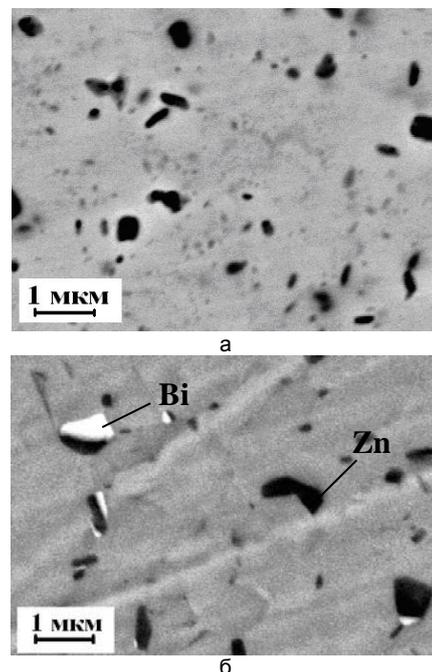


Рис. 3. Микроструктура поверхности фольги сплава Sn–8 мас.% Zn–3мас.%Bi: а - контрольного образца, б-образца, имплантированного ксеноном дозой  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>

Причиной выделения фазы висмута на поверхности включений цинка может быть радиационно-стимулированная диффузия Bi по поверхности уже существующих включений цинка. Поскольку в исходных фольгах концентрация Bi (3 мас. %) более чем в два раза превышает его предельную растворимость в олове при комнатной температуре (1.3 мас.%) [5], и включений висмута при этом не наблюдается, то можно предположить, что висмут выделяется моноатомным слоем на поверхности дисперсных включений, не образуя фазы. В результате радиационно-стимулированной диффузии по поверхности включений цинка на них образуются выделения висмута.

Имплантация ионами ксенона приводит к изменению зеренной структуры фольг сплава Sn–9.8 мас. % Zn, а форма и размер зерен сплава Sn–8.0 мас. % Zn–3.0 мас. % Bi практически не изменяются. На рисунке 4 приведены зеренные

структуры исходного и имплантированного образцов сплава Sn–9.8 мас. % Zn. Жирными черными линиями выделены высокоугловые границы, тонкими линиями – малоугловые. В исходных фольгах средний размер зерен составляет 3.5 мкм, после имплантации он увеличивается до 5.2 мкм. При этом отмечается уменьшение плотности малоугловых границ.

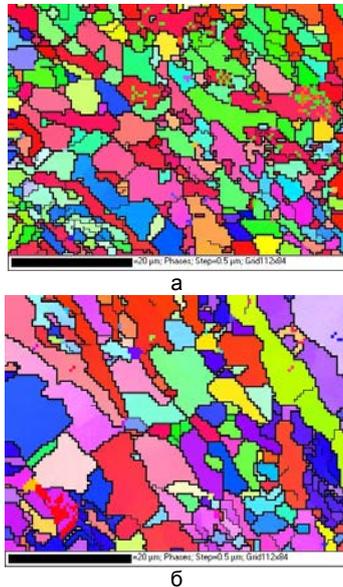


Рис. 4. Зеренная структура исходного (а) и имплантированного ксеноном (б) образцов сплава Sn–9.8 мас. % Zn

На рисунке 4 приведены результаты исследования микротвердости исходных и контрольных, а также в зависимости от дозы имплантированных образцов. Установлено, что имплантация не приводит к существенному изменению микротвердости, по сравнению с микротвердостью контрольных образцов.

Небольшое (на 10-15 %) увеличение микротвердости образцов сплава Sn-Zn обусловлено радиационно-стимулированным измельчением включений цинка.

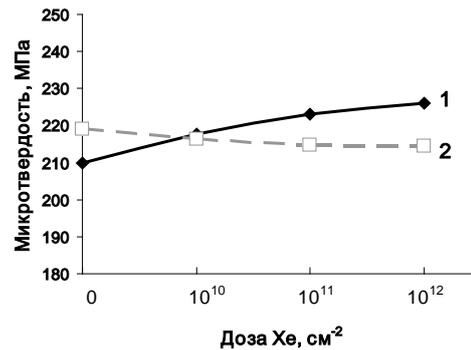


Рис. 5. Зависимость микротвердости от дозы имплантации: 1 – сплав Sn – Zn, 2 – сплав Sn – Zn –Bi

### Заключение

Таким образом, при высокоэнергетической ионной имплантации Хе в стареющие эвтектические сплавы Sn–Zn, находящиеся на стадии фазового старения, наблюдаются радиационно-стимулированные процессы растворения включений цинка, что обеспечивает повышение микротвердости. Изменение структурно-фазового состояния сплава Sn–Zn–Bi, заключающееся в выделении включений Bi, сопряженных с цинком, не оказывает влияния на микротвердость сплава, но может негативным образом сказаться на прочности и устойчивости к термоциклированию.

### Список литературы

1. Лашко С.В. Пайка материалов. М.: Машиностроение, 1988. 379 с.
2. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. // Перспективные материалы. 2010. № 2. С. 74–80 с.
3. Гусакова О.В. Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П. // Перспективные материалы. 2016. № 5. С. 25–32.
4. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск: РИВШ, 2012. 150 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. Под общ. ред. Лякишева Н. П. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

## INFLUENCE OF HIGH-ENERGY IMPLANTATION OF XE AND KR ON THE MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF RAPIDLY QUENCHED ALLOYS SN-ZN AND SN-ZN-BI

O.V. Gusakova<sup>1)</sup>, V.G. Shepelevich<sup>2)</sup>, S.V. Gusakova<sup>2)</sup>, A. L. Kozlovskiy<sup>3, 4)</sup>

<sup>1)</sup>The International Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University, 23 Dolgobrodskaya str., 220070 Minsk, Belarus, ol.gusakova@gmail.com

<sup>2)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, shepelevich@bsu.by, husakova@bsu.by

<sup>3)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev ave., 010008 Astana, Kazakhstan

<sup>4)</sup>Astana branch of the Institute of Nuclear Physics,

2/1 Abylai Khan Avenue, 010008 Astana, Kazakhstan, artem88sddt@mail.ru

The paper presents the results of a study of the effect of irradiation of xenon ions on the microstructure and mechanical properties of fast-solidified foils of eutectic Sn-Zn and Sn-Zn-Bi alloys. The relevance of studying the alloys of Sn-Zn and Sn-Zn-Bi systems is related to the need to develop lead-free solders. For the Sn-9.8 mass% Zn alloy, the formation of the bimodal structure after irradiation is observed, as well as the enlargement of the structural components at a depth of about 5 μm. In the Sn-8 mass% Zn-3max% Bi alloy, a change in the phase composition is observed, consisting in the separation of the bismuth phase from the supersaturated solid solution. Also, the results of calculating the penetration depth of ions and energy released during irradiation are presented in the paper.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ШИРОКОПОЛОСНОГО ОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Д.Ю. Довгань, М.А. Мишнев

ПАО «КМЗ имени С.А. Зверева», Красногорск, Россия,  
dovgan.rampage1994@yandex.ru, mikeman89@mail.ru

Методом электронно-лучевого испарения в вакууме на поверхность подложки из оптического стекла марки К8 были нанесены металлические покрытия из алюминия, серебра, золота, никеля, хрома, палладия. Наилучшими оптическими характеристиками для создания широкополосного зеркального покрытия обладают пленки алюминия. Для изучения влияния диэлектрических пленок на коэффициент отражения зеркального покрытия произведены опыты по нанесению на поверхность базового алюминиевого зеркала пленок кварца и оксида циркония. Создание широкополосного зеркального покрытия исключительно из диэлектрических материалов приводит к значительному росту коэффициента отражения, но в узкой области спектра при снижении коэффициента отражения на оставшемся оптическом участке спектра.

## Введение

Развитие оптики тонкопленочных покрытий тесно связано с прогрессом в области нанесения пленок в вакууме. В настоящее время для получения указанных покрытий, помимо хорошо освоенных термовакuumных методов напыления, все более широко используется методы ионно-плазменного распыления, обладающие более широкими возможностями получения слоев из диэлектрических материалов с заданными оптическими свойствами. Использование в последнее время ионно-ассистированного осаждения, а также применение ионной очистки поверхности подложек, в значительной мере улучшило морфологию поверхности и структуру пленок [1].

## Основная часть

В настоящей работе исследуется возможность создания широкополосного отражающего металлического покрытия для оптических изделий, работающего в диапазоне длин волн 520-1100 нм со спектральным коэффициентом отражения  $\geq 96\%$ .

Экспериментальное создание зеркального покрытия проводилось на вакуумной установке ВУ-1А. В качестве материалов для зеркального покрытия использовали алюминий, серебро, золото, никель, хром, палладий, которые наносили на подложку, выполненную из оптического стекла марки К8. Испарение проводилось с помощью потока электронов с плотностью энергии  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, ток накала электронной пушки 50 мА, скорость роста зеркального покрытия 12 нм/с.

Выбор алюминия в качестве основы для создания широкополосного зеркального покрытия кажется наиболее перспективным ввиду того, что по сравнению с другими металлами, он обладает высоким коэффициентом отражения от ультрафиолетовой до инфракрасной области оптического спектра (рис. 1). Кроме того, коэффициент отражения металлических покрытий меньше меняется в зависимости от степени поляризации и угла падения излучения, чем у диэлектрических покрытий.

Попытка применения других металлов для создания отражающего покрытия неизбежно приведет к применению драгоценных металлов (Au,

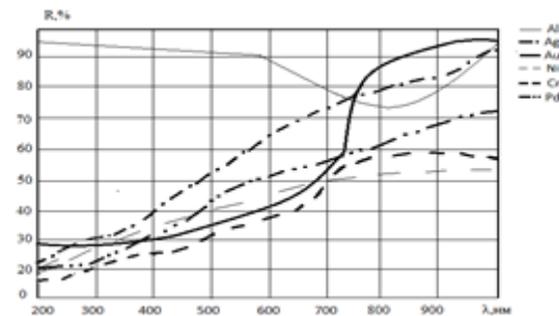


Рис. 1. Коэффициент отражения металлов от УФ до ИК области спектра

Ag), что в настоящее время экономически нецелесообразно.

Существенным недостатком зеркального покрытия на основе алюминия является значительный провал величины коэффициента отражения с экстремумом в районе длины волны 800 нм, достигающий 75-80% при неблагоприятных условиях нанесения покрытия (низкие скорости испарения алюминия, ухудшение параметров откачки, неудовлетворительное качество распыляемого материала).

С целью повышения оптических характеристик покрытия на базе алюминия на его поверхность наносили однослойное, двухслойное и многослойное диэлектрическое покрытие, состоящее из пленок кварца и оксида циркония (рис. 2). Нанесение пленок диэлектрических материалов сопровождается увеличением коэффициента отражения до 98% в узкой инфракрасной области спектра, при снижении коэффициента отражения в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Следовательно, применение диэлектрических материалов для создания широкополосного отражающего покрытия, обладающего коэффициентом отражения  $\geq 96\%$  от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра неэффективно.

Экспериментальное создание зеркального покрытия исключительно из диэлектрических материалов имеет ряд сложностей.

Во-первых, широкий требуемый диапазон длин волн диктует применение сложного многослойного интерференционного отражающего

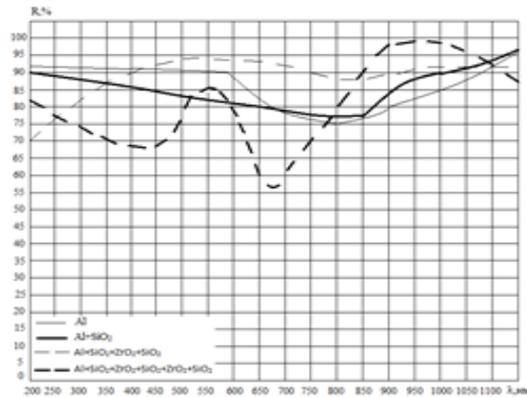


Рис. 2. Коэффициент отражения металло-диэлектрических зеркал с различным числом диэлектрических слоев

покрытия со слоями, отличающимися от четвертьволновой конструкции. Расчет таких покрытий требует не только наличия вычислительных комплексов типа OptiLayer или TFCalc, но и тщательного анализа оптических характеристик испаряемых диэлектрических материалов с целью выявления реальной дисперсии для конкретной партии.

Во-вторых, при расчете зеркал из диэлектриков часто появляются слои с минимальной толщиной, которую сложно обеспечить даже на достаточно современном оборудовании. Так же проблема контроля распространяется на многослойные покрытия с количеством слоев 20 и более.

В результате нанесения диэлектрического зеркального покрытия, состоящего из пленок сульфида цинка и криолита [2], можно заметить, что с увеличением количества слоев отражающего диэлектрического покрытия область высокого отражения претерпевает изменения, в частности, происходит сужение области спектра высокого отражения (рис. 3). Коэффициент отражения растет по мере увеличения числа слоев покрытия, а коэффициент пропускания падает. Создание диэлектрического отражающего покрытия приводит к достижению коэффициента отражения близкого к 100%, но в узкой области спектра, что также неэффективно для создания широкополосного

отражающего покрытия, обладающего коэффициентом отражения  $\geq 96\%$  от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра.

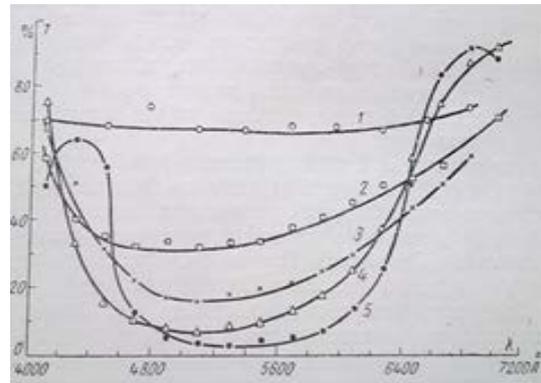


Рис. 3. Влияние увеличения числа интерференционных слоев на коэффициенты отражения и пропускания: 1 – 1 слой ZnS; 2 – 2 слоя ZnS и 1 слой криолита; 3 – 3 слоя ZnS и 2 слоя криолита; 4 – 4 слоя ZnS и 3 слоя криолита; 5 – 5 слоев ZnS и 4 слоя криолита [2]

### Закключение

Установлено, что для создания широкополосного отражающего покрытия эффективно использовать пленки металлов.

Использование алюминия в качестве основы зеркального покрытия позволяет достичь высоких значений коэффициента отражения на всем участке оптического спектра.

Диэлектрические материалы, применяющиеся для создания зеркальных покрытий, позволяют достичь отражения, близкого к 100% в узкой области спектра.

### Список литературы

1. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. // Влияние параметров ионно-ассистируемого осаждения на формирование Me/Si- структур. 2014. С. 74-76.
2. Jobst P.J., Szeghalmi A.V., Schürmann. High-reflective coatings for ground and space based applications. 2014. С. 1- 8.

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF CREATION OF BROADBAND REFLECTIVE COATING ON METALLIC BASIS

Dmitry Dovgan, Michail Mishnev,  
KMZ S.A. Zvereva, Krasnogorsk, Russia  
dovgan.rampage1994@yandex.ru, mikeman89@mail.ru

By electron beam evaporation in vacuum, metal coatings of aluminum, silver, gold, nickel, chromium, palladium were deposited on the surface of a substrate of K8 optical glass. The best optical characteristics for creating a broadband mirror coating are aluminum films. To study the effect of dielectric films on the reflection coefficient of a specular coating, experiments were carried out to apply quartz and zirconium oxide films to the surface of the base aluminum mirror. The creation of a broadband mirror coating exclusively from dielectric materials leads to a significant increase in the reflection coefficient, but in a narrow spectral region with a decrease in the reflection coefficient over the remaining optical part of the spectrum.

## ОБРАЗОВАНИЕ БЛИСТЕРОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ $ZrN/SiN_x$ , ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ He

С.В. Злоцкий<sup>1)</sup>, Г. Абади<sup>2)</sup>, И.А. Солодухин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>2)</sup>Институт Pprime, Университет в Пуатье, SP2MI, Téléport 2,

F86962 Chasseneuil-Futuroscope cedex, France, Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr

Многослойные покрытия  $ZrN/SiN_x$  с толщиной слоев  $ZrN$  и  $SiN_x$  в диапазоне 2-10 нм, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, облучались ионами He (30 кэВ) и отжигались в вакууме при 600°C. РЭМ исследования микроструктуры поверхности покрытий не выявили формирования блистеров при облучении ионами He (30 кэВ) с дозой  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Пострадиационный отжиг при 600°C привел к интенсификации процессов блистеринга и флекинга покрытий. Выявлено оптимальное соотношение толщин кристаллического и аморфного слоев (5/5 нм), обеспечивающее максимальную радиационную стойкость многослойных покрытий к образованию блистеров и отшелушиванию покрытий. Выявлена зависимость критической дозы блистерообразования от толщины кристаллического  $ZrN$  и аморфного  $SiN_x$  слоя.

### Введение

Развитие ядерных реакторов нового поколения требует создания материалов и покрытий с высокой радиационной стойкостью [1-2]. Для достижения этой цели необходимо создавать материалы с большим числом стоков дефектов, таких как дислокации, границы зерен и межфазные границы [3]. Многослойные системы перспективны для исследования из-за того, что межслойные границы могут влиять на удаление радиационно-индуцированных дефектов. Они имеют значительные межфазные области, которые могут действовать как устойчивые стоки дефектов [4-6].

### Методика эксперимента

Многослойные покрытия  $ZrN/SiN_x$  были сформированы методом реактивного магнетронного распыления в высоковакуумной камере [7]. Покрытия осаждали на Si подложку с 10 нм слоем  $SiO_2$ . Многослойные покрытия с толщиной слоев от 2 до 10 нм формировались при температуре 300°C. Более детально режимы формирования многослойных покрытий представлены в работе [8]. Толщина многослойных покрытий не превышала 300 нм.

Облучение ионами He с энергией 30 кэВ проводилось, используя имплантер EATON NV3206 в Институте Pprime Университета г. Пуатье (Франция). Интегральная доза варьировалась от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Энергетические параметры облучения подбирались таким образом, чтобы глубина имплантированного гелия не превышала толщины покрытий (программа SRIM-2012 [9]). После облучения покрытия отжигали в вакууме ( $2 \cdot 10^{-4}$  Па) при 600°C в течении 2 часов.

Микроструктура поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1455 VP и атомно-силового микроскопа (АСМ).

### Результаты и их обсуждение

Исследования микроструктуры исходных покрытий показали, что они представляют собой продолговатые горизонтальные чередующиеся слои кристаллического  $ZrN$  и аморфного  $SiN_x$ . Слои  $ZrN$  и  $SiN_x$  четко разделяются, что указыва-

ет на их несмешиваемость. Более подробно исследования исходного состояния многослойных покрытий приведены в работе [8].

СЭМ и АСМ исследования поверхности многослойных покрытий  $ZrN/SiN_x$ , облученных ионами гелия с энергией (30 кэВ) и дозами от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> не выявили на поверхности покрытий следов формирования блистеров или отшелушивания покрытия после облучения.

Исследования покрытий после пострадиационного отжига показали, что при дозе  $1 \cdot 10^{15}$  и  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> не происходит формирования блистеров или отшелушивания покрытия. Обнаружено формирование на поверхности вздутий (блистеров) для многослойного покрытия  $ZrN/SiN_x$  (10 нм/5 нм) при дозе облучения  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (рис. 1а). Данные блистеры имеют правильную цилиндрическую форму с диаметром 2.5-2.7 мкм и высотой несколько нанометров. На внешней поверхности некоторых блистеров наблюдаются углубления, обусловленные разрушением их внешней поверхности вследствие газовой выделения при повышенной (600°C) температуре. Формирование блистеров или флекинг покрытия для других образцов при данной дозе не обнаружены.

Дальнейшее увеличение дозы облучения до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к изменению характера и степени разрушения поверхности покрытия  $ZrN/SiN_x$  (10 нм/5 нм) (рис. 1б). Имеет место отшелушивание большими кусками, включая и эрозию, происходящую путем отщепления части слоев покрытия. Глубина эрозии покрытия составляет 175 нм. А процент эрозии поверхности покрытия составляет 28%.

Также при данной дозе облучения ( $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) обнаружено формирование блистеров на поверхности многослойного покрытия  $ZrN/SiN_x$  (2 нм/5 нм) (рис. 1в). Блистеры являются открытыми, их средний диаметр составляет 3.6-3.8 мкм, а глубина 315 нм. Анализ рис. 1а показал, что доля сформировавшихся блистеров мала и составляет 0.8% от площади покрытия. Обнаружено, что дальнейшее увеличение дозы облучения данного многослойного покрытия до  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> не приводит к изменению размеров и количества блистеров (рис. 1г).

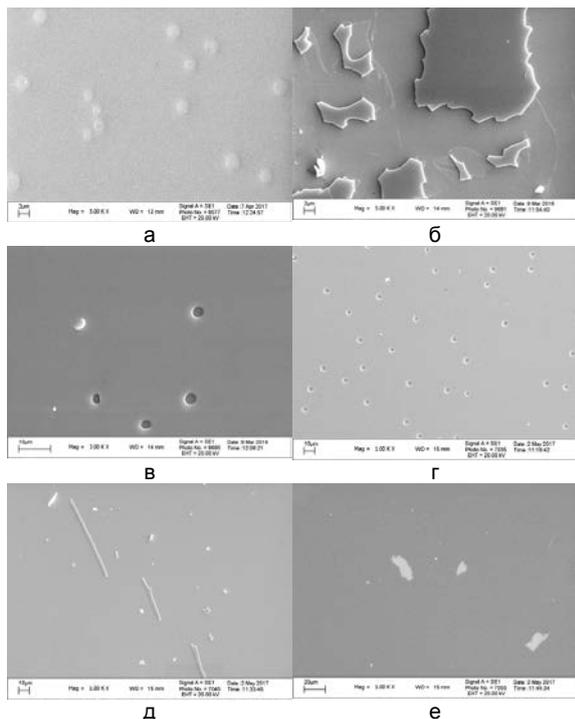


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности многослойных покрытий  $ZrN/SiN_x$  с различной толщиной слоев (а, б - 10 нм/5 нм; в, г - 2 нм/5 нм; д - 5 нм/2 нм; е - 5 нм/10 нм;), облученных ионами He (30 кэВ) с дозами  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (а),  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (б, в),  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (г-е) и отожженных в вакууме при температуре  $600^\circ\text{C}$

Многослойные покрытия с толщиной слоя ZrN 5 нм показали стойкость к блистерообразованию при облучении ионами He до дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и последующим отжигом по сравнению с многослойными покрытиями с толщиной слоя ZrN 2 и 10 нм. Для данных покрытий на поверхности не выявлено эрозии по механизму блистеринга и флекинга.

Однако при большей дозе ( $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) обнаружено формирование блистеров (флекинг) в покрытиях с толщинами аморфных слоев 2 и 10 нм (рис. 1д, е). При этом многослойное покрытие  $ZrN/SiN_x$  (5 нм/5 нм) остается стойким к блистерообразованию и флекингу.

СЭМ и АСМ исследования многослойного покрытия  $ZrN/SiN_x$  (5 нм/2 нм) выявили шелушение покрытия при дозе  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рис. 1д). На поверхности видны узкие (3.3 мкм) участки остаточ-

ного слоя покрытия высотой от 175 до 225 нм. Эрозия поверхности составляет около 99%. При этом на отслоившейся поверхности наблюдаются закрытые блистеры диаметром 0.14-0.2 мкм и высотой 25 нм.

Для покрытия  $ZrN/SiN_x$  (5 нм/10 нм) наблюдается похожая ситуация. На поверхности видны небольшие участки отслоившегося покрытия (рис. 1е). Эрозия поверхности составляет около 3%. На поверхности покрытия наблюдаются закрытые блистеры диаметром 0.18 мкм и высотой 3.3 нм. А также присутствуют открытые блистеры диаметром 2.5 мкм и глубиной 300 нм.

### Заключение

Облучение ионами He (30 кэВ) с дозой  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  не приводит к формированию блистеров на поверхности многослойных покрытий. Наибольшее снижение критической дозы (до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при пострadiационном отжиге при  $600^\circ\text{C}$  выявлено для наибольшей толщины кристаллического слоя ZrN (10 нм), что обусловлено диффузией большого числа имплантированного гелия по границам столбчатых кристаллов в аморфный слой  $SiN_x$ .

Многослойное покрытие  $ZrN/SiN_x$  с толщиной слоев (кристаллического и аморфного) 5 нм является лучшим кандидатом для использования в качестве защитного радиационно стойкого покрытия.

### Список литературы

1. Zinkle S.J., Was G.S. // Acta Mater. 2013. V.61. P.735e758.
2. Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D. // Rev. Mater. Res. 2008. V.38. P.471.
3. Grimes R.W., Konings R.J.M., Edwards L. // Nat.Mater. 2008. V.7. P. 683.
4. Höchbauer T., Misra A., Hattar K. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V.98. P. 123516-1.
5. Misra A., Demkowicz M., Zhang X. et al. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2007. V.59. P. 62.
6. Demkowicz M.J., Anderoglu O., Zhang X. et al. // J. Mater. Res. 2011. V.26. P. 1666.
7. Colin J.J., Diot Y., Guerin P. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 023902.
8. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 308. P. 158.
9. www.srim.org.

## BLISTER FORMATION IN MULTILAYER $ZrN/SiN_x$ FILMS IRRADIATED BU HE IONS

S.V. Zlotski<sup>1</sup>, G. Abadias<sup>2</sup>, I.A. Saladukhin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, zlotski@bsu.by

<sup>2</sup>Institute Pprime, University of Poitiers, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope cedex, France, Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr

The multilayer  $ZrN/SiN_x$  films with the thickness of ZrN and  $SiN_x$  layers in the range of 2-10 nm, formed by the method of reactive magnetron sputtering, were irradiated by He ions (30 keV) and annealed in vacuum at  $600^\circ\text{C}$ . SEM studies of the microstructure of the films surface did not reveal the formation of blisters after irradiation by He (30 keV) ions with a dose of  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Post radiation annealing at  $600^\circ\text{C}$  led to an intensification of the processes of blistering and flaking of films. The optimum ratio of the thicknesses of crystalline ZrN and amorphous  $SiN_x$  layers (5/5 nm), which ensures the maximum radiation resistance of multilayer films to the formation of blisters and flaking of films, is revealed. The dependence of the critical dose of the blistering on the thickness of crystalline ZrN and amorphous  $SiN_x$  layer was revealed.

## ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО СОРАСПЫЛЕНИЕМ ГРАФИТА И ТИТАНА, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

О.Е. Кайполдаев, Р.Р. Немкаева, Г.А. Байгаринова, А.Д. Мурадов, Н.Р. Гусейнов  
*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби,  
 Алматы, Республика Казахстан, qaipolda@gmail.com*

Пленка карбида титана была получена методом магнетронного распыления. На нагретую подложку осаждались атомы и кластеры углерода и титана. В качестве подложки использовался монокристалл кремния. Рабочим газом служил чистый аргон (99.999%). Температура подложки составила 250, 350 и 450°C. Пленки, полученные при разных температурах, исследовались с помощью рамановской спектроскопии. Образцы изучены при разных интенсивностях лазера. При 100% интенсивности лазера наблюдается изменение структуры материала. Результаты анализа методом рамановской спектроскопии показывают, что с увеличением температуры подложки увеличивается концентрация соединений титана с углеродом, тогда как доля аморфного углерода в системе уменьшается.

### Введение

Карбиды и нитриды переходных металлов, в частности карбид титана, обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами. Они обычно имеют очень высокую температуру плавления, которая находится в диапазоне 2000-4000°C. Эти материалы могут быть использованы в электронике, а также есть прогноз, что нитриды переходных металлов могут обладать сверхпроводящими свойствами [1]. Также карбиды и нитриды переходных металлов являются химически стабильными материалами при комнатной температуре и могут вступать в реакцию лишь с небольшим числом кислот. Благодаря высокой твердости, эти материалы широко используются в качестве покрытий в износостойких материалах, используемых для сверл и режущих инструментов [2]. Износостойкость таких инструментов может существенно возрасти в результате нанесения покрытия карбида титана, а также других карбидов и нитридов переходных металлов [3, 4]. Эти материалы могут быть использованы как защитная пленка против эрозии и коррозии [5, 6]. Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) и химическое осаждение из газовой фазы (CVD) широко используются для получения пленок карбида и нитрида титана [7].

### Основная часть

Карбид титана был получен при помощи магнетронного распыления комбинированной мишени графита и фольги титана. Для получения пленок карбида титана использовался вакуумный универсальный пост (ВУП-5), оснащенный диффузионным и форвакуумным насосом, при помощи которых в камере может быть достигнуто давление  $10^{-4}$  Па. В качестве рабочего газа использовался аргон высокой чистоты (99.999%). Между анодом и катодом магнетрона подавалось постоянное напряжение. В результате ионизации рабочего газа положительно заряженные ионы аргона устремлялись на катод, бомбардируя (испаряя) мишень. В качестве мишени использовался графит и пластины титана толщиной несколько сотен микрон. Пластины титана раскладывались на поверхность графита в соотношении 50/50 к площади поверхности. В качестве подложки использовался монокристалл кремния. Подложку

предварительно подвергали химической обработке с целью очищения поверхности от окиси и различных загрязнений. Подложку опускали в раствор дихромата калия с серной кислотой, далее промывали в дистиллированной воде. После сушки подложка опускалась в плавиковую кислоту (HF), далее промывалась в дистиллированной воде и подвергалась сушке. Подложки устанавливались на специальную нагреваемую поверхность подложкодержателя. Поверхность подложкодержателя нагревалась до нужной температуры с помощью резистивных ламп. Температура подложки измерялась при помощи термопары хромель-алюмель. Были получены образцы при различных температурах подложки (250, 350, 450°C). С целью получения чистой пленки карбида титана поверхность мишени предварительно подвергалась распылению в течении 15 мин с закрытым шибером. После удаления оксидного слоя с поверхности металла и очищения от различных загрязнений, открывали шибер и напыляли пленку на нагретую поверхность подложки. Образцы при различных температурах подложки (250, 350, 450°C) были получены в плазме постоянного тока 50 мА при напряжении 500 В в течение 30 мин.

### Результаты и их обсуждение

Полученные образцы были исследованы с помощью рамановской спектроскопии (AFM-Raman instrument Solver Spectrum, NT-MDT). Для исследования образцов использовался синий лазер с длиной волны 473 нм, мощностью 35 мВт. Образцы, полученные при разных температурах подложки (250, 350, 450°C), исследовались при разных мощностях падающего излучения лазера 3.5 и 35 мВт, 10% и 100% мощности соответственно.

Известно, что  $Ti_3C_2O_2$  имеет рамановский сдвиг на 347, 730  $cm^{-1}$  [8]. Образцы, полученные при помощи магнетронного распыления, имеют рамановские сдвиги на 326, 712  $cm^{-1}$  (рис. 1). Небольшие различия в положениях пиков можно объяснить различными энергиями возбуждающего излучения. Также сильно выражены пики аморфного углерода 1386, 1573  $cm^{-1}$  на образце, полученном при температуре подложки 250°C. По мере увеличения

температуры подложки интенсивность пиков аморфного углерода уменьшается, а интенсивность пиков карбида и оксида титана увеличиваются. По результатам рамановской спектроскопии можно сказать, что по мере увеличения температуры подложки от 250 до 450°C, углерод в образцах образует связь с титаном. Видно, что при 450°C интенсивности рамановских пиков карбида и оксида титана увеличиваются, тогда как интенсивности рамановских пиков аморфного углерода уменьшаются. Кислород в образцах присутствует за счет остаточных газов в рабочей камере.

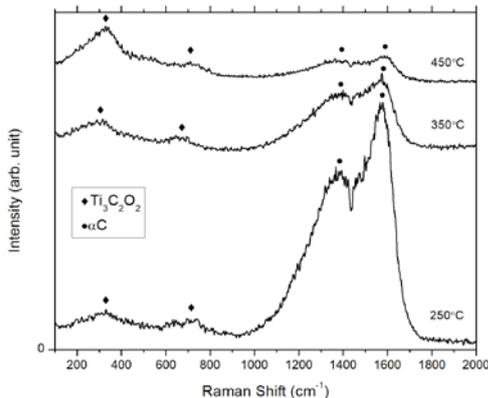


Рис. 1. Рамановский спектр образцов, полученных при помощи 10% мощности лазера

При 100% мощности падающего лазера (35 мВт), наблюдаются изменения в структуре образцов. Происходит процесс окисления образцов. Наблюдается появление пиков на 150, 254, 426 и 610  $\text{cm}^{-1}$ , а также пиков аморфного углерода на 1370 и 1579  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2). Пики на 240, 443 и 610  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют пикам оксида титана  $\text{TiO}_2$  (рутил) [9].

### Заключение

Пленки карбида титана были получены при различных температурах подложки, методом физического газофазного осаждения. Результаты анализа рамановской спектроскопией показывают, что с увеличением температуры подложки,

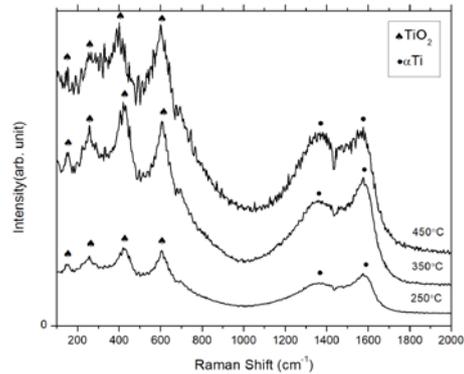


Рис. 2. Рамановский спектр образцов, полученных при 100% мощности падающего лазера

увеличиваются концентрации соединений титана с углеродом, тогда как доля аморфного углерода в системе уменьшается. Кроме того, показано, что при изучении полученных пленок методом рамановской спектроскопии с применением малоэнергетического лазера (3.5 и 35 мВт) с энергией 2.62 эВ, становятся возможны существенные структурные изменения.

### Список литературы

1. Archer N.J. // *Thin Solid Films*. 1981. V. 80. P. 221.
2. Toth L.E. *Transition Metal Carbides and Nitrides* // Academic Press. New York. 1971.
3. Persson G. // *Met. Prog.* 1970. V. 97. P. 81.
4. Buhl R., Pulker H.K. and Moll E. // *Thin Solid Films*. 1981. V. 80. P. 265.
5. Hecht R.J. and Mullaly R.R. *J. Vac. // Sci. Technol.* 1975. № 12. P. 850.
6. Gentile R.F., Chin K.K. and Donaghey L.F. // *Planseeberichte fflir Pulvermetall.* 1978. V. 26. P. 172.
7. Sundgren J.E., Johansson B.O., Karlsson S.E., Hentzell H.T.G. // *Thin Solid Films*. 1983. V. 105. P. 367-384.
8. Tao Hu, Jiemin Wang, Hui Zhang, Zhaojin Li, Minmin Huab, Xiaohui Wang // *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2015. V. 17. P. 9997.
9. Hardcastle F.D. // *Journal of the Arkansas Academy of Science*. V. 65. 2011. P. 43-48.

## THE STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN TITANIUM CARBIDE FILMS OBTAINED BY SPUTTERING OF GRAPHITE AND TITANIUM UNDER LASER IRRADIATION

O.E. Kaipoldayev, R.R. Nemkayeva, G.A. Baigarinova, A.D. Muradov, N.R. Guseinov  
*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan, qaipolda@gmail.com*

The titanium carbide film was obtained by magnetron sputtering process. Atoms and clusters of carbon and titanium were deposited on the heated substrate surface. A single crystal of silicon was used as the substrate. The working gas was pure argon (99.999%). The substrate temperatures were 250°C, 350°C and 450°C. Films obtained at different substrate temperatures were studied using Raman spectroscopy. Samples were studied at different powers of the laser irradiation. At 100% power of incident laser radiation, the structure of the material is changed. The Raman spectroscopy results show that as the substrate temperature increases, the concentrations of titanium compounds with carbon are also increasing, while the content of amorphous carbon in the system decreases.

## ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В CrAlN И TiAlN ПОКРЫТИЯХ, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ

А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий  
 Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
 Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, *strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

В модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона анализируется процесс формирования внутренних напряжений  $\sigma$  в многокомпонентном покрытии, осаждаемом из смешанного пучка разнозарядных ионов. Проведен расчет зависимости  $\sigma$  от потенциала смещения  $U$  в покрытии Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N) при различном содержании  $x$  ионов Al в осаждаемом пучке. Показано, что в режиме импульсного потенциала смещения внутренние напряжения в осаждаемом покрытии Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N) увеличиваются (уменьшаются) при возрастании  $x$ . Определены условия, при которых результаты вычислений согласуются с экспериментальными данными.

### Введение

Покрытия на основе нитридов Ti и Cr с улучшенными эксплуатационными характеристиками (твердостью, износостойкостью, коррозионной и радиационной стойкостью) формируются, в основном, методами вакуумно-дугового и плазменно-ионного осаждения [1]. В процессе осаждения возникают внутренние напряжения сжатия, которые, с одной стороны, повышают твердость покрытий, но, с другой - могут вызывать их разрушение. Определение величины внутренних напряжений и их зависимости от параметров процесса осаждения, теплотехнических характеристик покрытий необходимо для выбора оптимального режима осаждения и контроля качества образующихся покрытий.

В [2] была предложена модель, согласно которой внутренние напряжения формируются в результате генерации напряжений за счет дефектообразования при имплантации ионов и релаксации напряжений в ходе миграции дефектов в точечных тепловых пиках (ТТП) ионов. Полученная в рамках модели формула дала качественное объяснение наблюдающейся зависимости напряжений от энергии ионов и удовлетворительное количественное согласие с результатами экспериментов.

Однако использование модели ТТП для описания релаксации механических напряжений представляется не вполне корректным, поскольку в модели не учитывается характер взаимодействия имплантируемого иона с атомами материала мишени, определяющий начальные размеры и энергосодержание образующегося теплового пика. Вследствие этого модель ТТП принципиально не может объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость возникающих внутренних напряжений от температуры осаждения  $T_0$ , а ее согласие с экспериментальными данными дости-

гается при величинах энергии активации миграции дефектов  $u = 3-14$  эВ, значительно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. Кроме того, формула, полученная в [2] на основе модели ТТП, не учитывает многокомпонентность и разнозарядность осаждаемых ионов и режим осаждения покрытия.

В [3-4] предложена модификация формулы для расчета внутренних напряжений, основанная на модели нелокального термоупругого пика (НТП) иона – перегретой и перенапряженной области нанометровых размеров, возникающей вокруг траектории иона в материале покрытия в результате термализации фононных потерь иона. Полученная формула позволяет рассчитывать напряжения в однокомпонентных покрытиях, осаждаемых из потоков ионов с различной зарядностью в режимах постоянного и импульсного потенциалов и при различных температурах осаждения.

В настоящей работе предложена обобщенная формула для расчета внутренних напряжений в многокомпонентных покрытиях при осаждении из смешанного пучка ионов. Приведены результаты расчетов внутренних напряжений  $\sigma$  в покрытиях Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N и Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, осаждаемых вакуумно-дуговым методом из смешанных пучков ионов Cr+Al и Ti+Al с различным содержанием Al в режиме импульсного потенциала на подложке и их сравнение с экспериментальными данными.

### Внутренние напряжения в нитридном покрытии, осаждаемом из смешанного пучка ионов

Обобщенная формула для расчета внутренних напряжений в многокомпонентных покрытиях при осаждении из смешанного пучка ионов имеет вид [5]:

$$\sigma(U, T_0) = \frac{AE_Y}{1-\Pi} \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \chi_{ij} \left[ ft_p \zeta_j \left( i(U + U_f + E_{0ij}) \right) + (1 - ft_p) \zeta_j \left( i(U_1 + U_f + E_{0ij}) \right) \right]}{1 + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \chi_{ij} \left[ ft_p w_j \left( i(U + U_f + E_{0ij}), T_0 \right) + (1 - ft_p) w_j \left( i(U_1 + U_f + E_{0ij}), T_0 \right) \right]} \quad (1)$$

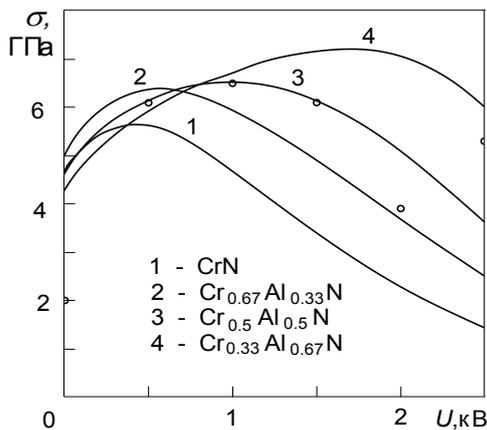
Здесь  $E_Y$  и  $\Pi$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала мишени,  $t_p$  – длительность

прямоугольного импульса потенциала с амплитудой  $U$ ,  $f$  – частота следования импульсов,  $U_f$  –

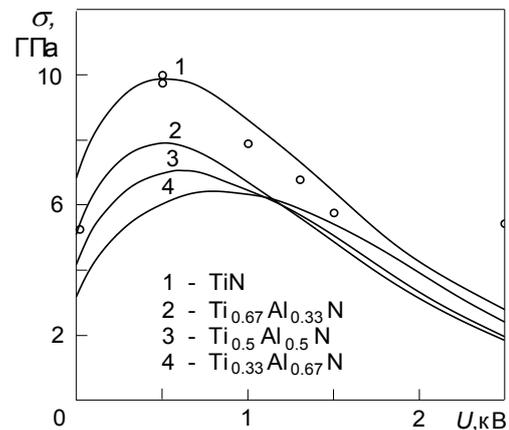
плавающий потенциал,  $U_1$  – потенциал, подаваемый на подложку между импульсами,  $\chi_{ij}$  и  $E_{0ij}$  – доля ионов сорта  $j$  с зарядом  $i$  (в единицах заряда протона) и приведенная начальная энергия, соответственно. Суммирование проводится по  $m$  сортам и по  $n$  зарядовым состояниям ионов, причем  $\sum_i \sum_j \chi_{ij} = 1$ . Предполагается, что в осаждаемом потоке присутствуют только ионы, и нет нейтральных атомов. Функция  $\zeta_j$  задает зависимость деформации материала покрытия, вызванной дефектообразованием ионами  $j$ -го сорта, от энергии ионов  $E$ . Функция

$$w_j(E, u, T_0) = n_0 v \int_0^{\tau_c} V_j(t, E) e^{-\frac{u}{k_B T_j(t, E, T_0)}} dt \quad (2)$$

задает количество термоактивированных переходов в НТП иона  $j$ -го сорта при температуре мишени  $T_0$ . Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n_0$  – концентрация атомов мишени,  $v$  – частота колебаний атома,  $\tau_c$  – время жизни НТП,  $V_j(t, E)$  и  $T_j(t, E, T_0)$  – объем НТП иона  $j$ -го сорта с энергией  $E$  в момент времени  $t$  и температура в НТП;  $T_0$  – температура осаждения. Функции  $V_j(t, E)$ ,  $T_j(t, E, T_0)$  и  $\zeta_j$  вычислялись с использованием программного кода SRIM2000 [6] и учетом характерных значений тепловых характеристик (теплоемкости, теплопроводности) для покрытий микронной толщины из CrAlN и TiAlN. Параметр  $A$  и значение энергии активации миграции дефектов  $u$  определялись из сравнения теоретической зависимости с данными эксперимента.



а



б

Рис. 1. Внутренние напряжения, рассчитанные при различном содержании  $x$  ионов Al, в покрытиях  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (рис. 1а) и  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (рис. 1б), осаждаемых в режиме импульсного потенциала. Кривые 1 – 4 соответствуют  $x = 0; 0.33; 0.5; 0.67$ , соответственно. Светлые кружки – экспериментальные данные для  $\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  (рис. 1а) [7] и TiN (рис. 1б) [8]

из [7]; для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  покрытий из [8]. Плотность покрытий и теплоемкость рассчитывались с учетом содержания Al. Для определения значения энергии активации миграции дефектов  $u$  расчетные значения напряжений для покрытия TiN, ( $\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ ), осаждаемого из потока ионов Ti, ( $\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ ), сравнивались с данными экспериментов. Значения параметров  $\chi_{ij}$  и  $E_{0ij}$  для покрытий

При расчете внутренних напряжений в осаждаемом покрытии необходимо учитывать, что температура осаждения  $T_0$  изменяется с энергией осаждаемых ионов  $E$ . В линейном приближении выражение для температуры подложки с учетом многокомпонентности и разнозарядности потока осаждаемых ионов можно представить в виде:

$$T_0(U) = T_{00} + \lambda \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \chi_{ij} i [ft_p E_{ij} + (1-ft_p) E_{1ij}], \quad (3)$$

где  $E_{ij} = i(U + U_f + E_{0ij})$ ,  $E_{1ij} = i(U_1 + U_f + E_{0ij})$ ,

$T_{00}$  – температура необлучаемой подложки.

Параметр  $\lambda$  пропорционален плотности потока осаждаемых ионов, обратно пропорционален коэффициенту теплопроводности материала мишени мишени и зависит также от конструктивных особенностей установки по осаждению покрытия. Величина  $\lambda$  подбирается из условия равенства температуры осаждения ее экспериментальному значению при известном потенциале смещения  $U$ .

### Результаты и их обсуждение

Выражение (1) позволяет определить значение внутреннего напряжения сжатия  $\sigma$  в покрытиях, осаждаемых из смешанного потока ионов в режиме постоянного и импульсного потенциалов смещения. В режиме импульсного потенциала расчет напряжений в покрытиях  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ) проводился для прямоугольного импульса при следующих параметрах осаждения и осаждаемых покрытий:  $f = 12$  (24) кГц,  $t_p = 12$  (5) мкс,  $T_{00} = 350$  К,  $\lambda = 0,26$  град/эВ (0,28 град/эВ),  $\Pi = 0,3$ (0,23). Значения  $E_{ij}$  изменяются в зависимости от содержания Al и брались для  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  покрытий

брались из монографии [9]. Относительное содержание  $x$  ионов Al выбиралось в пределах  $0 \leq x < 0,7$ , обеспечивающих кубическую кристаллическую структуру осаждаемого покрытия.

На рис. 1 приведена зависимость внутренних напряжений сжатия от потенциала смещения  $U$  в покрытиях  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  и  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  с различным со-

держанием компонентов (кривые 1-4), осаждаемых в импульсном режиме.

Анализ показал, что наилучшее согласие расчетных кривых с данными экспериментов достигается: в покрытии  $\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  при энергии активации миграции дефектов  $u = 0.77$  эВ (кривая 3, рис. 1а) [7]; в покрытии  $\text{TiN}$  при энергии активации миграции дефектов  $u = 0.56$  эВ (кривая 1, рис. 1б) [8]. Для покрытия  $\text{TiN}$ ,  $(\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N})$  максимум кривой напряжений  $\sigma_{\text{max}} = 10$  ГПа, (6,5 ГПа) достигается при  $U = 0,5$  кВ, (1 кВ), в соответствии с экспериментальными данными.

Полученные в результате сравнения теоретических кривых с данными экспериментов значения энергии активации  $u < 1$  эВ согласуются с предположением, что возникновение внутренних напряжений в покрытии при плазменно-ионном осаждении связано с появлением и последующей миграцией междоузельных дефектов.

Как видно из рис. 1а, при увеличении содержания Al в покрытии  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  максимум напряжений растет и сдвигается в сторону больших величин потенциала смещения  $U$ . При  $x = 0$  (покрытие из  $\text{CrN}$ ) максимальное значение напряжения оказывается равным  $\sigma_{\text{max}} \sim 5.6$  ГПа при  $U \sim 0.44$  кВ. При максимальном содержании Al, соответствующем  $x = 0.67$  (трехкомпонентное покрытие  $\text{Cr}_{0.33}\text{Al}_{0.67}\text{N}$ ), расчет дает  $\sigma_{\text{max}} \sim 7.2$  ГПа при  $U \sim 1.7$  кВ.

Напротив, для покрытия  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  (см. рис. 1б) внутреннее напряжение падает при увеличении содержания Al от 0 до 0.67. При  $x = 0$  (покрытие из  $\text{TiN}$ ) максимальное значение напряжения равно  $\sigma_{\text{max}} \sim 10$  ГПа при  $U \sim 0.5$  кВ. При  $x = 0.67$  (трехкомпонентное покрытие  $\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67}\text{N}$ ) расчет дает  $\sigma_{\text{max}} \sim 6.4$  ГПа при  $U \sim 0.8$  кВ. Такое различие в поведении внутренних напряжений  $\sigma$  для покрытий  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  и  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  с изменением  $x$  связано с различной зависимостью от  $x$  исходных параметров, используемых при расчетах, и прежде всего, модуля упругости  $E_{\gamma}$ . Так, для покрытия  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  величина  $E_{\gamma}$  возрастает с ростом  $x$ , тогда как для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  она падает.

## Заключение

Предложена формула для расчета внутренних напряжений в многокомпонентных покрытиях, осаждаемых из смешанного потока ионов, выведенная в рамках модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона. Проведен расчет внутренних напряжений в нитридных покрытиях  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ,  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$ , осаждаемых из смешанного потока ионов с различным содержанием ионов Al в режиме импульсного потенциала. Результаты расчетов внутренних напряжений в покрытиях  $\text{TiN}$ ,  $(\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N})$ , полученные при энергии активации миграции дефектов  $u = 0.56$  эВ, ( $u = 0.77$  эВ) согласуются с экспериментальными данными. Показано, что в режиме импульсного потенциала смещения внутренние напряжения в осаждаемых покрытиях  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ,  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$  увеличиваются (уменьшаются) при возрастании содержания Al.

## Список литературы

1. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. С.35–64.
2. Davis C.A. // Thin Solid Films. 1993. v.226. P.30-34.
3. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. // DRM. 2010. V. 19. P. 996-998.
4. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics (21). 2015. № 1. P. 252-255.
5. Kalinichenko A.I., Kozionov S.A., Strel'nitskij V.E. // Problems of atomic science and technology. Series: Vacuum, pure materials, superconductors. 2016. №1. P. 149 -152.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press, 1996. 297 p.
7. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. и др. // ЖФП. 2016. Т. 1. С. 62-80.
8. Akkaya S.S., Vasyliov V.V., Reshetnyak V.V., et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 236. P. 332-340.
9. Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А. и др. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждения покрытий, поверхностное модифицирование. К.: Наукова думка. 2012. 727с.

## INTRINSIC STRESSES IN CrAIN AND TiAIN COATINGS PRODUCED BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij  
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",  
1 Akademicheskaya str., 61108 Kharkov, Ukraine, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

In the model of nonlocal thermoelastic peak of low-energy ion, the process of intrinsic stress  $\sigma$  formation in multicomponent coating deposited from mixed beam of differently charged ions is analyzed. Intrinsic stress calculation depending on bias potential  $U$  in  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ,  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$  coating is carried out at different content  $x$  of Al ions in deposited beam. It is shown that intrinsic stress in coating  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ,  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$  increases (decreases) with  $x$  in case of the pulsed bias potential. The conditions when the results of the calculations are consistent with the experimental data are determined.

# ЭФФЕКТЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И ФЛЕКИНГА ПОКРЫТИЙ (TiHfZrVNb)N ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

С.В. Константинов<sup>1)</sup>, М. Опеляк<sup>2)</sup>, А.Д. Погребняк<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, *tutmail3000@tut.by*

<sup>2)</sup>Люблинский технический университет, Люблин, Польша

<sup>3)</sup>Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина

Впервые исследовано влияние высокофлюенсного ионного облучения наноструктурированных покрытий нитридов высокоэнтропийного сплава (TiHfZrVNb). Облучение проводилось ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $5 \cdot 10^{16}$  -  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Для моделирования процессов эксплуатации в ядерном реакторе проведен термический отжиг покрытий после ионного облучения при температуре 773 К в течение 15 мин. Исследованы элементный состав, структура, морфология, а также прочностные свойства покрытий (TiHfZrVNb)N до и после облучения. По результатам исследований не выявлено существенных структурных или фазовых изменений покрытий после облучения, кроме сильного дробления кристаллитов покрытий до величины менее 10 нм. Также не выявлено изменений в атомном составе покрытий. Установлено нелинейное влияние флюенса облучения на твердость покрытий. По результатам исследований можно утверждать, что наноструктурированные покрытия (TiHfZrVNb)N являются радиационно-стойкими и перспективны в качестве покрытий на оболочки ТВЭЛов ядерных реакторов.

## Введение

Высокоэнтропийные нитридные системы, такие как (TiHfZrVNb)N, представляют большой интерес ввиду своих уникальных свойств. Как было показано в работе [1] при экстремальном увеличении энтропии системы релаксационные процессы не успевают происходить, и система остается в неравновесном состоянии. В случае покрытий это способствует улучшению важных эксплуатационных свойств таких, как твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, жаростойкость и жаропрочность [2]. Поведение этого интересного для покрытий класса материалов при воздействии потоков ионизирующих излучений, и, в частности, быстрых ионов в литературе не рассматривалось.

## Материалы и методы исследования

Покрытия (TiHfZrVNb)N были нанесены методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с различным потенциалом смещения на подложке U<sub>b</sub> и при различном парциальном давлении азота P в вакуумной камере. Использовался вакуумно-дуговой источник «Булат-3Т» с ВЧ-генератором [3]. Образцы подвергались облучению ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсами от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> на ускорителе ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.». Затем проводился термический отжиг покрытий при температуре 773 К в течение 15 мин. Состав облученных покрытий изучался методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов гелия с энергией 1.5 МэВ. Структура покрытий исследовалась методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного и фазового анализа на установке ДРОН-3. Также структура и морфология покрытий исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi SU3400.

## Результаты и их обсуждение

Методом ROP (рис. 1) установлено однородное распределение концентрации элементов по толщине покрытия.

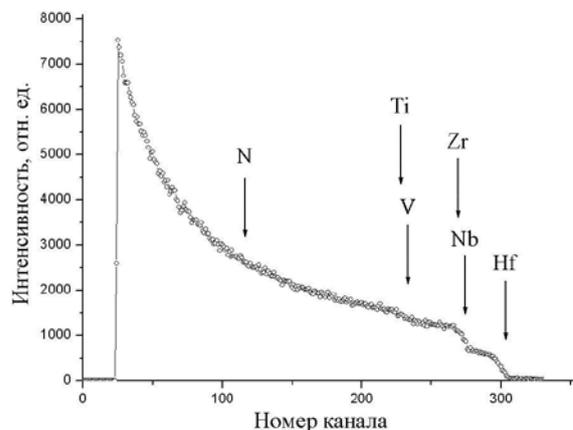


Рис. 1. Спектры ROP ионов гелия от покрытия (TiHfZrVNb)N

Наличие вредных примесей, таких как кислород, сера, фосфор не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве полученных покрытий. Установлено наличие азота в составе покрытий на уровне 50 ат.%.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNb)N до (а) и после (б) облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отжига.

Общая характеристика дифракционной картины от покрытий (TiHfZrVNb)N после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> принципиально не изменяется, как это следует из рисунка 2 б. По-прежнему в покрытиях присутствует только одна фаза — твердый раствор азота в металлической ГЦК решетке типа NaCl. Текстура покрытий типа (111) также сохраняется после облучения. Смещений угловых положений рефлексов от кристаллографических плоскостей отражения не происходит после облучения, что свидетельствует о постоянстве периода кристаллической решетки покрытий до и после облучения. Отсутствие сегрегаций новых фаз после облучения свидетельствует о стабильности фазового состояния подрешетки твердого раствора (TiHfZrVNb), несмотря на сложный эле-

ментный состав. Этому способствует высокая энтропия системы. Не обнаружено аморфизации вследствие облучения покрытий.

При этом установлено, что облучение ионами гелия до флюенсов  $1 \cdot 10^{17}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к измельчению кристаллитов покрытий (TiHfZrVNB)N. Так, размер кристаллитов покрытий (TiHfZrVNB)N после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [4], составил величину 5–10 нм при начальном среднем размере 240–250 нм, т.е. средний размер зерен уменьшился больше чем на порядок величины.

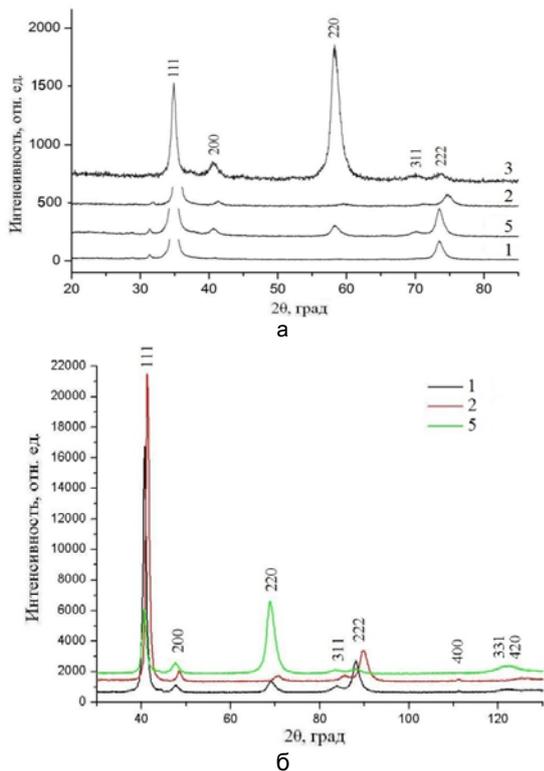


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNB)N: до облучения (а) и после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отжига (б).

На рисунке 3 представлены микрофотографии покрытий (TiHfZrVNB)N до (а) и после облучения и отжига (б), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Флекинг (отшелушивание) покрытий (TiHfZrVNB)N наблюдался после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отжига при температуре 500 °С и флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> без отжига. На фотографиях отчетливо различимы кристаллиты покрытий. На рисунке 3 б приведена фотография, снятая с области после отслоения части покрытия при облучении ионами гелия с флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, когда выявляется более структурированный рельеф поверхности. Размер кристаллитов составил величину 240–250 нм до облучения (рис. 3а) и 5–15 нм после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Данные

результаты подтверждают результаты рентгеноструктурного фазового анализа, где был установлен аналогичный размер кристаллитов покрытия до и после облучения. Следовательно, облучение высокими флюенсами ионов ( $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) приводит к сильному измельчению кристаллитов покрытий (TiHfZrVNB)N на основе высокоэнтропийных сплавов. Анализ покрытий методом СЭМ не выявил заметных блистеров, следовательно, гелий не агломерируется в масштабные пузыри. Возможно, происходит накопление гелия в структуре покрытий после облучения на наноуровне, как это было показано в работе [5].

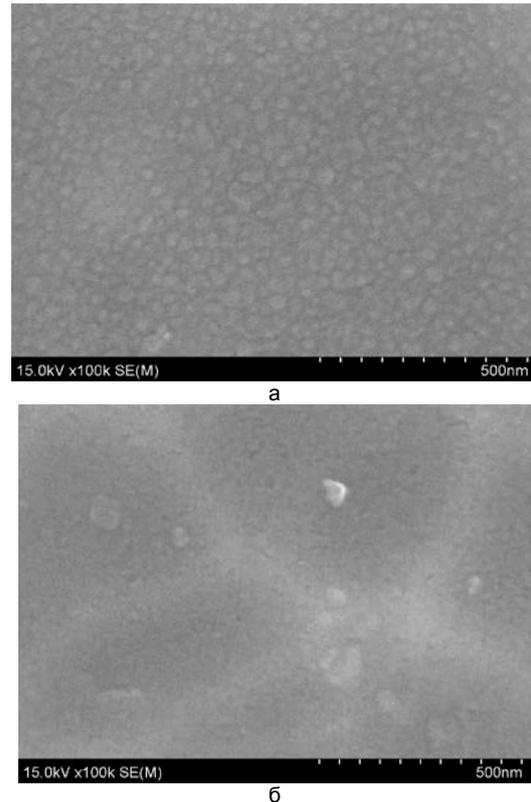


Рис. 3. Фотографии СЭМ микроструктуры покрытий (TiHfZrVNB)N: а – исходное покрытие, б – после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отжига

Установлено нелинейное влияние флюенса облучения на микротвердость высокоэнтропийных покрытий (TiHfZrVNB)N, как это следует из рисунка 4.

Тенденция такова, что для образцов 1, 2 и 3 происходит упрочнение покрытий до флюенса  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приблизительно на 4–10 %. Далее, при увеличении флюенса до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается уменьшение микротвердости на 9–15 %. Для образца с минимальной концентрацией атомов самого тяжелого компонента — Hf, наблюдается противоположная зависимость микротвердости от флюенса ионов гелия. Микротвердость покрытия с ростом флюенса до  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> уменьшается, а затем заметно возрастает при  $D=3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Измерение при этом флюенсе проводилось на неповрежденной

части, без следов флекинга на поверхности покрытия.

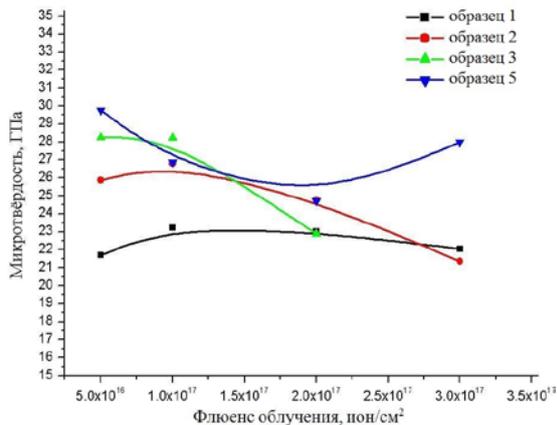


Рис. 4. График зависимости микротвердости покрытий (TiHfZrVNb)N толщиной 4,7 мкм от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ после отжига при 500 °С в С в течение 15 мин

Обнаружено, что облучение ионами He<sup>+</sup> слабо сказывается на прочностных характеристиках покрытий (TiHfZrVNb)N. Изменения величины микротвердости наблюдаются в пределах 9-17 % при облучении ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от 5·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> до 3·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>.

### Заключение

Таким образом, установлено, что высокая энтропия системы (TiHfZrVNb)N стабилизирует формирование однофазной системы в подрешетке металлов в виде неупорядоченного твердого раствора и предотвращает формирование интерметаллических соединений в процессе кри-

сталлизации покрытия. Покрытия имеют структуру с размером кристаллитов 240-250 нм. Обнаружено, что облучение покрытий (TiHfZrVNb)N ионами гелия с энергией 500 кэВ не приводит к заметным изменениям структурно-фазового состояния их до флюенса 2·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> кроме измельчения среднего размера кристаллитов. Также установлено отсутствие макро- и микроблистеринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. При облучении с флюенсом 3·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> происходит эксфолиация (отшелушивание) пленки покрытия до глубины локализации максимума концентрации радиационно-индуцированных дефектов и внедренного гелия. Установленная высокая радиационная стойкость высокоэнтропийных покрытий обусловлена эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурированных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Можно прогнозировать, что данные покрытия являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерных реакторов.

### Список литературы

1. Погребняк А.Д. и др. // Успехи химии. 2015. Т. 83. Вып. 11. С. 1027–1061.
2. Huang P.K., Yeh J.W. // Surface and Coatings Technology. 2009. V. 203. P. 1891–1896.
3. Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Константинов С.В. // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 106–111.
4. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
5. M. Milosavljević et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 43. P. 065302.

## EFFECTS OF NANOSTRUCTURING AND FLECKING OF (TiHfZrVNb)N COATINGS IRRADIATED BY HELIUM IONS

Stanislav Konstantinov<sup>1</sup>, Marek Opielak<sup>2</sup>, Alexander Pogrebnyak<sup>3</sup>

<sup>1</sup>A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, 7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus, mymail3000@tut.by

<sup>2</sup>Lublin University of Technology, Lublin, Poland

<sup>3</sup>Sumy State University, 2 Rymaskogo-Korsakova str., 40007 Sumy, Ukraine

The influence of high-fluence ion irradiation of nanostructured nitride coatings based on a high entropy alloy (TiHfZrVNb) was studied for the first time. The irradiation was carried out by helium ions with an energy of 500 keV, in the fluence range of 5·10<sup>16</sup>-3·10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup>. To simulate the operation processes in a nuclear reactor, thermal annealing of the coatings after ion irradiation was carried out at a temperature of 773 K for 15 minutes. Elemental composition, structure, morphology, as well as strength properties of (TiHfZrVNb)N coatings before and after irradiation were investigated. According to the results of the studies, no significant structural or phase changes in the coatings after irradiation were found, except for the strong crushing of the crystallites of the coatings to a value of less than 10 nm. There were also no changes in the atomic composition of the coatings. The nonlinear influence of the irradiation fluence on the hardness of the coatings was found. Based on the results of the research, it can be asserted that nanostructured coatings (TiHfZrVNb)N are radiation-resistant and promising as coatings for the fuel cell claddings of nuclear reactors.

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6 С ПОКРЫТИЕМ НИОБИЯ, ОБРАБОТАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

А.К. Кулешов<sup>1)</sup>, Д.П. Русальский<sup>1)</sup>, Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, В.М. Асташинский<sup>2)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@imaph.bas-net.by

Проведено исследование структурно-фазового состояния и механических свойств поверхностных слоев твердого сплава Т15К6, сформированных после осаждения покрытия ниобия и последующей обработки компрессионными плазменными потоками. Установлено, что в результате расплавления поверхностного слоя сплава с покрытием и его жидкофазного перемешивания с последующим быстрым затвердеванием формируется оплавленный поверхностный слой с развитым рельефом толщиной до 7 мкм. В этом слое происходит образование дополнительных фаз: карбида ниобия NbC, твердых растворов (Ti, Nb)C и (Ti, Nb, W)C, нитрида ниобия Nb<sub>2</sub>N, что приводит к повышению твердости до 35 ГПа.

## Введение

В настоящее время в современной промышленности для резки, сверления и штамповки широко используются спеченные твердые сплавы. Дальнейшее повышение рабочих характеристик твердых сплавов является одной из наиболее актуальных задач материаловедения. Одним из таких способов является использование компрессионных потоков плазмы [1, 2], совмещенных с предварительным нанесением покрытия, в частности, ниобия.

Целью данной работы было исследование структурно-фазового состояния и механических свойств поверхностных слоев твердого сплава Т15К6, сформированных после осаждения покрытия ниобия и последующей обработки компрессионными плазменными потоками (КПП).

## Методика эксперимента

Объектом исследования являлись образцы твердого сплава Т15К6 (WC, TiC 15%, Co 6%, вес.%). На образцы методом вакуумного катодно-дугового осаждения наносилось покрытие ниобия толщиной ~ 2 мкм, затем они обрабатывались пятью импульсами КПП. Режимы обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы воздействия 5 импульсами КПП на твердый сплав Т15К6 с покрытием ниобия

№ образца	Режимы обработки		
	U, кВ	p <sub>н</sub> , торр	Q(w), кДж
1	исходный сплав с покрытием		
2	3.0	3	5.40
3	3.5	3	7.35
4	2.5	10	3.75
5	3.0	10	5.40
6	3.5	10	7.35
7	4.0	10	9.60
8	4.0+2.5	10	9.60+3.75

Исследование морфологии и элементного состава проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO1455VP с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного

анализа с помощью дифрактометра Дрон-4 в Си K<sub>α</sub>-излучении. Микротвердость исследуемых образцов по методу Виккерса измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование морфологии образцов (рис. 1) показало, что при КПП обработке происходит расплавление поверхностного слоя сплава с покрытием и его жидкофазное перемешивание с последующим быстрым затвердеванием, причем с ростом энергии обработки эти процессы происходят более интенсивно, в результате чего формируется быстрозатвердевший оплавленный поверхностный слой с развитым рельефом.

Анализ фотографий поперечного сечения образцов (рис. 2) показал, что с ростом напряжения от 2.5 кВ до 4.0 кВ происходит увеличение толщины переплавленного слоя от 2 до 7 мкм. Характерной особенностью переплавленной зоны является формирование вытянутых в перпендикулярном к поверхности направлении столбчатых образований.

Анализ элементного состава (Таблица 2) показал, что при небольшой энергии плазменного потока (2.5 кВ) концентрация ниобия имеет максимальное значение 81 ат. %, что свидетельствует о частичном плавлении покрытия ниобия. По мере увеличения энергии плазменного потока концентрация ниобия падает до значения 8 ат. % из-за плавления ниобия в поверхностном слое и его перемешивания с расплавленной частью твердого сплава.

На рисунке 3 представлены дифрактограммы исходного твердого сплава Т15К6, а также образцов сплава с покрытием ниобия (№ 4, 5, 7), обработанные КПП с различным рабочим напряжением (2.5, 3 и 4 кВ). Исследование фазового состава показало, что система твердый сплав/покрытие Nb содержит фазы WC, (Ti,W)C и Nb. Обработка КПП с напряжением 2.5 кВ приводит к частичному плавлению пленки ниобия и формирует фазу (Nb, Ti)C. Увеличение напряжения до 3 и 4 кВ приводит к полному плавлению пленки ниобия и поверхностного слоя твердого

## Секция 5. Влияние излучений на структуру и свойства покрытий

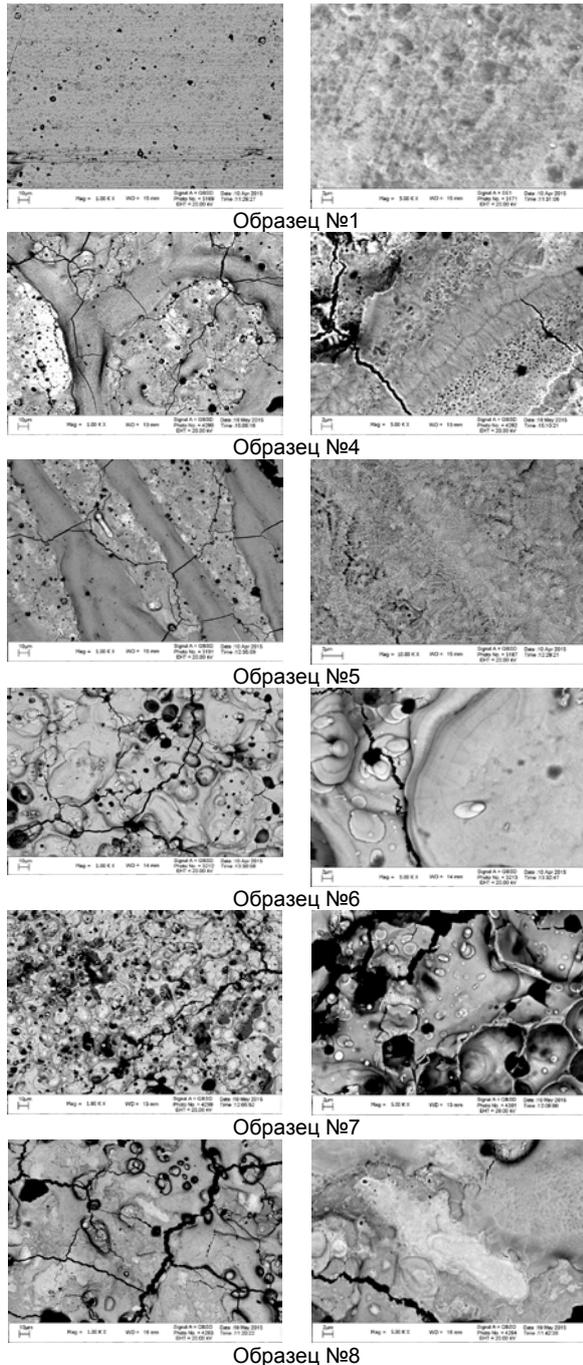


Рис. 1. СЭМ фотографии поверхности образцов твердого сплава Т15К6 с покрытием ниобия, обработанных КПП

слоя и перемешиванию компонентов в расплаве. Линия ниобия исчезает и появляются линии твердого раствора  $(Nb,Ti)C$ , карбида  $NbC$  и незначительное количество нитрида  $Nb_2N$ .

Исследование микротвердости образцов (таблица 2) показало, что изменение структурно-фазового состояния поверхностного слоя образцов привело к увеличению твердости, причем наибольшее увеличение твердости происходит при наибольшей энергии КПП 4 кВ. Зафиксировано 6-ти кратное увеличение твердости с 6.2 до 34.9 ГПа.

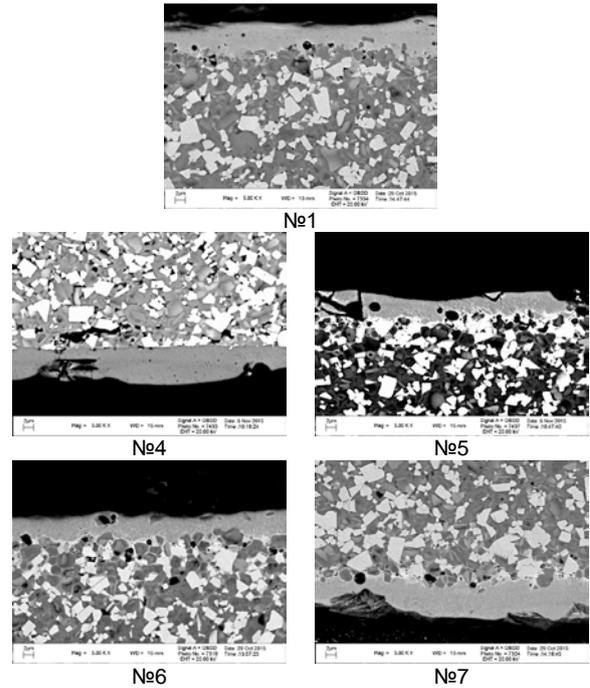


Рис. 2. СЭМ фотографии поперечного сечения образцов твердого сплава Т15К6 с покрытием ниобия, обработанных КПП

Таблица 2. Концентрация элементов в поверхностном слое и твердость образцов твердого сплава Т15К6 с покрытием ниобия, обработанных КПП.

№ образца	Состав, ат.%				H, ГПа
	Ti	W	Nb	Co	
1					6.2
2	24.0	25.2	47.3	3.5	25.2
3	24.2	31.2	40.	4.6	25.9
4	8.4	9.0	80.9	1.7	13.9
5	16.7	17.1	63.5	2.7	25.7
6	31.8	44.2	19.2	4.8	23.9
7	33.8	44.8	8.1	13.3	34.9
8	24.4	60.8	12.1	2.7	27.5

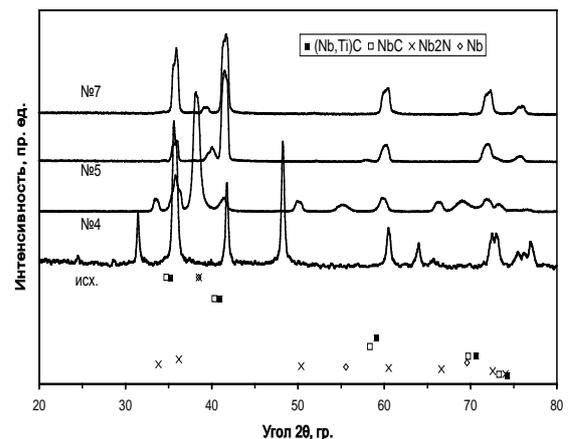


Рис. 3. Диффрактограммы образцов твердого сплава Т15К6 с покрытием ниобия, обработанных КПП с различным рабочим напряжением: исх. – исходный твердый сплав Т15К6; № 4 – 2.5 кВ; № 5 – 3 кВ; № 7 – 4 кВ. На рисунке указаны угловые положения рефлексов сформировавшихся фаз

**Заключение**

Увеличение напряжения на конденсаторной батарее магнитоплазменного компрессора с 2.5 до 4.0 кВ при обработке КПП в остаточной атмосфере азота приводит к модификации твердого сплава T15K6 с предварительно нанесенным покрытием Nb (толщиной 2 мкм), сопровождающееся:

- 1) легированием поверхностных слоев твердого сплава ниобием до 80 ат. %;
- 2) образованием дополнительных фаз, содержащих ниобий, таких как карбид ниобия NbC, твердые растворы (Ti, Nb)C и (Ti, Nb, W)C, а также нитрид ниобия Nb<sub>2</sub>N;

3) повышением твердости переплавленных слоев до 35 ГПа за счет образования твердых растворов и нитридных фаз.

**Список литературы**

1. Uglov V.V., Cherenda N. N., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Kononov A.G., Petuhov Yu.A., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. // Journal of High Temperature Material Processes. 2007. № 11. С. 383-392.
2. Uglov V.V., Cherenda N. N., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Astashynski V.M., Mishchuk A.A. // Vacuum. 2007. V. 81. P. 1341-1344.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF SURFACE LAYER OF T15K6 HARD ALLOY WITH NIOBIUM COATING TREATED BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

A.K. Kuleshov<sup>1</sup>), D.P. Rusalsky<sup>1</sup>), N.N. Cherenda<sup>1</sup>), V. M. Astashynski<sup>2</sup>), A. M. Kuzmitski<sup>2</sup>)  
<sup>1</sup>Belarusian State University

4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, kuleshak@bsu.by

<sup>2</sup>Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
 15 P. Brovka str., 220072 Minsk, Belarus, ast@imaph.bas-net.by)

The investigation of structure-phase state and mechanical properties of surface layers of T15K6 hard alloy formed after niobium coating deposition and subsequent compression plasma flows treatment is conducted. It is found that fused surface layer with complex relief and thickness of 7 μm forms as a result of melting of alloys surface layer with coating and its liquid mixing and fast solidification. The formation of additional phases NbC, (Ti, Nb)C, (Ti, Nb, W)C and Nb<sub>2</sub>N takes place in this fused layer that results in hardness increase up to 35 GPa.

## ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ ZrC НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ Ni-УДА СЛОЯ НА WC-Co ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

В.В. Чаевский, В.В. Жилинский

Белорусский государственный технологический университет,  
 ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

В данной работе показано, что синтезированный на WC – 2 вес.% Co твердом сплаве гальванический никель-наноалмазный Ni-УДА слой имеет характерную структуру, формируемую кластерами наноалмазов. При осаждении методом КИБ карбида циркония ZrC на Ni-УДА слой происходит диффузия кобальта из твердого сплава в Ni-УДА слой. Ni-УДА-покрытие не перемешивается с твердосплавной основой и с ZrC-покрытием.

**Введение**

Твердые нитридные и карбидные покрытия переходных металлов широко применяются для защиты режущих инструментов от повреждений в металло- и деревообрабатывающей промышленности. Однако такие традиционные твердые керамики как нитриды, карбиды, бориды (TiAlN, TiC, TiB<sub>2</sub> и др.) не обладают способностью сохранять свои свойства при тяжелых условиях резания [1]. Карбид вольфрама WC, легированный кобальтом, является одним из современных решений для режущих инструментов [2]. Срок службы твердосплавных инструментов может также значительно улучшаться наноструктурированными многослойными покрытиями, такими как TiCN, TiCrN, AlCrN, TiAlN, CrZrN и др., синтезированными методом физического осаждения из паровой фазы с помощью катодно-дугового испарения (CAE-PVD) и обладающими превосходными механическими свойствами [3]. Использование

ультрадисперсных алмазов (УДА), получаемых детонацией взрывчатых веществ, в качестве композиционного материала в электрохимических и химических металл-алмазных покрытиях приводит также к повышению их износостойкости, существенной адгезии, значительному снижению коэффициента трения [4]. В связи с этим целью данной работы было сформировать методами конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ) и электрохимического осаждения градиентные комбинированные ZrC/Ni-УДА-покрытия на поверхности твердого сплава WC-Co и исследовать их структуру и элементный состав.

**Методика эксперимента**

Ni-УДА композиционные электрохимические покрытия (КЭП) наносили на подготовленную поверхность лезвий твердосплавных ножей фирмы Leitz (Германия) на экспериментальной установке при плотностях тока 2.0–2.5 А/дм<sup>2</sup> в гальваноста-

тическом и импульсном режимах электролиза из сульфаминовокислых электролитов никелирования. В качестве дисперсной фазы использовали УДА (ТУ РБ 28619110.001-95), являющиеся продуктом детонационного превращения взрывчатых веществ с размерами 3–5 нм, развитой удельной поверхностью 200–450 м<sup>2</sup>/г. Концентрация УДА в электролите составляла 4.5 г/дм<sup>3</sup>. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 40–50°C и постоянном перемешивании электролита-суспензии для поддержания частиц УДА во взвешенном состоянии.

ZrC-покрытия осаждались методом КИБ на поверхность ножей с Ni-УДА-покрытием на установке ВУ-1Б «Булат» с предварительной обработкой ионами циркония подложки в вакууме 10<sup>-3</sup> Па при потенциале подложки, равном –1 кВ, и последующим нанесением покрытий при токе горения дуги катода –100 А и опорном напряжении, равном –100 В, в атмосфере углеводорода CH<sub>4</sub> при давлении 10<sup>-1</sup> Па. Температура при осаждении соответствовала 400–450°C.

Фрактографические исследования и изучение морфологии поверхности образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов LEO-1455 VP и Hitachi S-4800 (Япония), которые также применялись для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

### Экспериментальные результаты

Осажденное Ni-УДА-КЭП имеет характерную структуру в виде глобулярных образований (рис. 1а), формируемую кластерами наноалмазов [5]. Кластеры наноалмазов в этом случае являются центрами осаждения ионов никеля. СЭМ-снимок поверхности Ni-УДА показывает, что углерод присутствует в Ni-УДА слое в виде связанных агломератов размером 0.7–2.5 мкм (рис. 1а, б), тем самым подтверждая данные о формировании кластеров наноалмазов размером до 10 мкм [5]. Сформированный Ni-УДА слой не перемешивается с твердосплавной основой (рис. 1в).

СЭМ-снимок поперечного сечения ZrC /Ni-УДА-покрытия показывает (рис. 2), что никель-наноалмазный слой имеет толщину 1.5 мкм, характеризуется дефектной структурой с наличием пор и пустот (рис. 2а) и не перемешивается с твердосплавной основой и ZrC-покрытием. Сформированное на поверхности Ni-УДА слоя ZrC-покрытие имеет толщину 1.75 мкм. СЭМ-снимок и РСМА области А подложки (рис. 2а) показывают, что твердосплавная основа имеет мелкокристаллическую структуру и состоит из карбида вольфрама WC – 2 вес.% Со (табл. 1).

На основании анализа элементного состава поверхности (табл. 2) можно заключить, что ZrC-покрытие закрывает Ni-УДА слой.

СЭМ-снимки поперечного сечения образцов показывают (рис. 3), что после осаждения ZrC в Ni-УДА слое присутствует кобальт (рис. 3б).

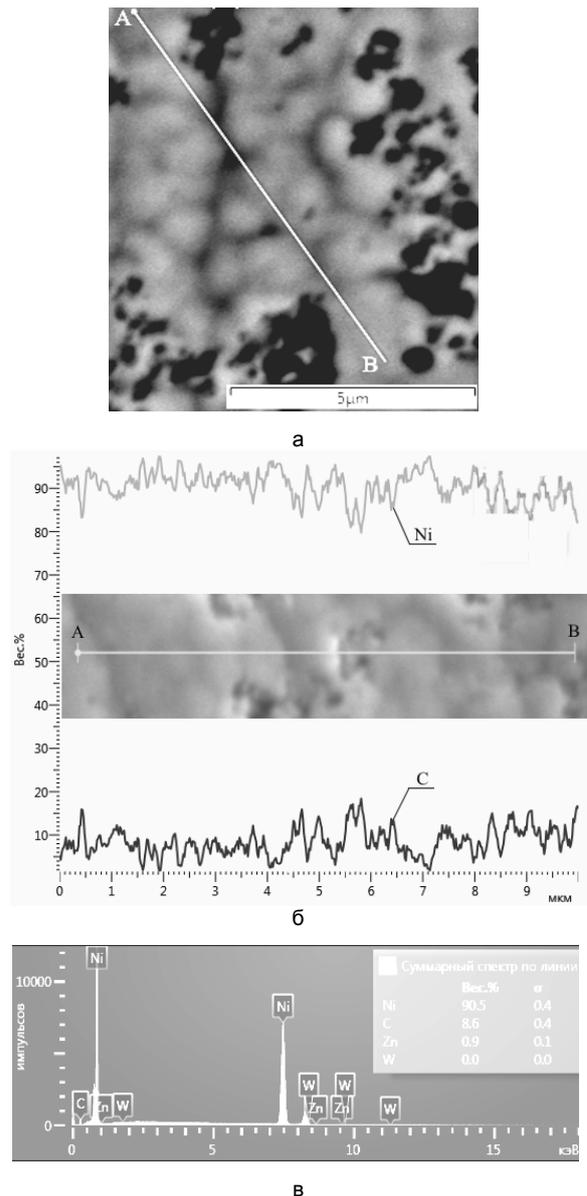


Рис. 1. СЭМ-снимок поверхности Ni-УДА-покрытия (а), распределение концентрации элементов (Ni, C) (б) и спектр элементного состава (в) при сканировании вдоль линии АВ

Таблица 1. Химический состав карбида вольфрама

Элемент	Концентрация, вес %
C	14.88 ± 2.5
O	3.61 ± 0.8
Ni	1.13 ± 0.1
Zr	80.38 ± 3.6

Таблица 2. Элементный состав поверхности ZrC-покрытия

Элемент	Концентрация, вес %
C	15.51 ± 1.5
O	1.45 ± 0.3
Ni	2.02 ± 0.1
Zr	85.02 ± 3.0

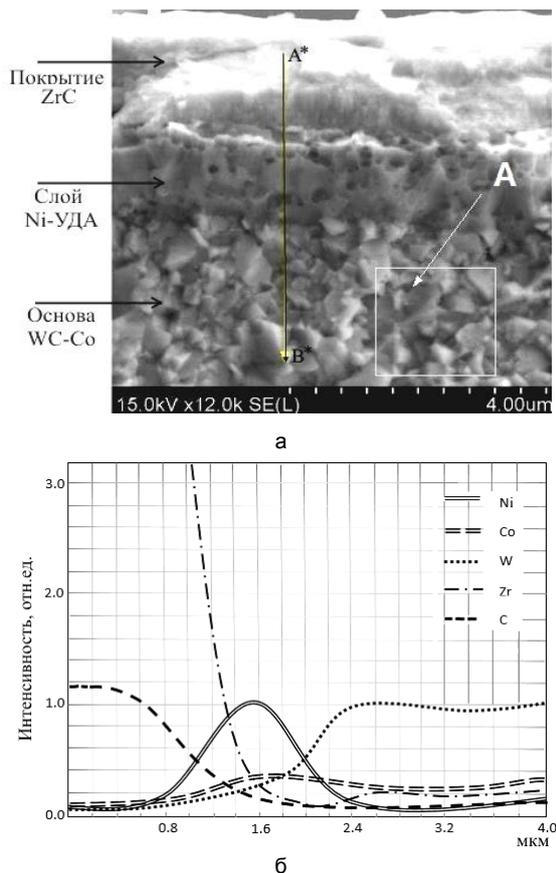


Рис. 2. СЭМ-снимок излома ножа с ZrC / Ni-УДА-покрытием (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Co, W, Zr и C при сканировании вдоль линии АВ (б)

### Заключение

На твердосплавные из карбида вольфрама WC – 2 вес.% Co ножи дереворежущего инструмента осажжены комбинированные градиентные ZrC/Ni-УДА-покрытия.

В результате адгезионной активности частиц наноалмазов и их способности формировать кластеры размером до 10 мкм углерод (наноалмазы) распределяются по поверхности Ni-УДА-слоя в виде кластеров.

Никель-наноалмазный слой характеризуется дефектной структурой с наличием пор и пустот и не перемешивается с ZrC-покрытием и твердосплавной основой.

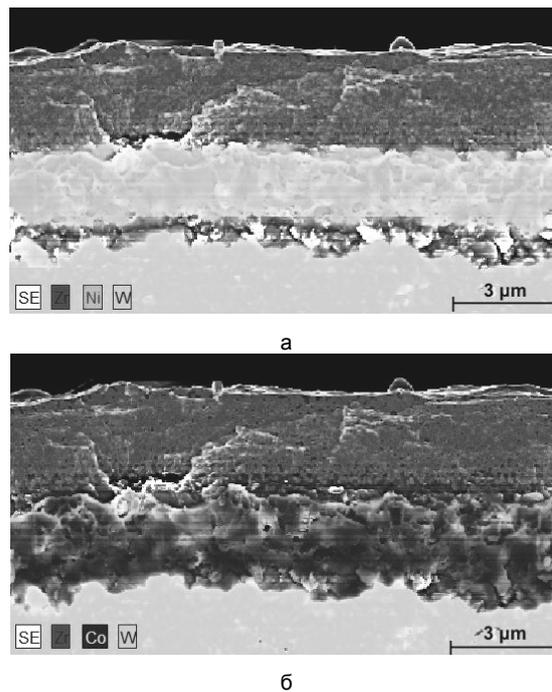


Рис. 3. СЭМ-снимок излома ножа с ZrC / Ni-УДА-покрытием и распределение характеристического рентгеновского излучения Zr, Ni, W (а); Zr, Co, W (б)

После осаждения ZrC в Ni-УДА слое присутствует кобальт.

ZrC/Ni-УДА-покрытия, благодаря их специфической структуре (чередующиеся слои разного состава, наличие твердого карбида циркония ZrC), могут быть использованы для увеличения периода стойкости дереворежущего фрезерного инструмента при резании древесностружечных плит на станках с ЧПУ.

### Список литературы

1. Sokovic M. // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007. Vol. 24(1). P. 421-429.
2. Egashira K., Hosono S., Takemoto S., Masao Y. // Precision Engineering. 2011. V. 35. P. 547-553.
3. Sampath Kumar T., Balasivanandha Prabu S., Manivasagam G. // Journal of Materials Engineering and Performance. 2014. V. 23. № 8. P. 2877–2884.
4. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687–708.
5. Полушин Н.И. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 49–53.

## THE EFFECT OF VACUUM ARC DEPOSITION OF ZIRCONIUM CARBIDE ZrC ON THE ELEMENTAL COMPOSITION AND STRUCTURE OF Ni-UDD LAYER ON WC-Co HARD ALLOY

V.V. Chayeuski, V.V. Zhylinski

Belarusian State Technology University,

13a Sverdlova str., 220006 Minsk, Belarus, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

In this paper was shown that the nickel-nanodiamond galvanic Ni-UDD layer synthesized on WC-2 wt% Co, has a characteristic structure formed by clusters of nanodiamonds. When zirconium carbide ZrC is precipitated on the Ni-UDD layer by PVD method, cobalt diffusion from the hard alloy to the Ni-UDD layer occurs. Ni-UDD coating does not mix with hard alloy substrate and with ZrC-coating.

## СОСТАВ, СТРУКТУРА И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TaV<sub>2</sub>

В.В. Пилько<sup>1)</sup>, А.Д. Погребняк<sup>2)</sup>, М. Опеляк<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarovf@bsu.by, pilkowladimir@gmail.com

<sup>2)</sup>Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина, alexr@i.ua

<sup>3)</sup>Люблинский технический университет, ул. Nadbystrzyska 38a, Люблин, Польша

Были получены многослойные покрытия TaV<sub>2</sub> с различным периодом по толщине. Методом резерфордского обратного рассеяния определен состав полученных структур и построены профили распределения примеси по глубине. Выполнены дифракционные исследования систем покрытий TaV<sub>2</sub> с различным периодом по толщине. Определены структура, фазовый состав покрытий и характерные размеры структурных элементов покрытий. Выполнены индентационные испытания всех систем покрытие–подложка, установлена корреляция между структурными особенностями покрытий и их механическими свойствами.

### Введение

Сфера наноразмерных структур представляет большой интерес для современного материаловедения. Этот интерес вызван существенным влиянием размера зерен на улучшение таких свойств материалов как трибомеханические, электрофизические, коррозионные, эмиссионные и оптические. Такой наноразмерный эффект наблюдается для кристаллических зерен размером от 100 нм и менее. Радикальные же изменения вышеупомянутых свойств происходят при достижении кристаллитами размеров 10 нм и значительном росте объема границ раздела фаз. В настоящее время методы физического осаждения позволяют получать наноструктурированные покрытия, варьируя режимы их нанесения, добиваясь тем самым необходимых структуры и свойств. И одним из таких способов получения наноразмерных структур является последовательное и многократное использование катодов разных составов в едином производственном цикле [1, 2]. Основным преимуществом такого метода получения наноразмерных структур является возможность подбором продолжительности подачи мощности на распыляемые мишени или времени экспонирования подложек в парах распыляемого вещества гарантированно получать покрытие наноструктурированное, как минимум, в одном измерении. Сама же суть такого подхода к созданию материалов и изделий из них состоит в подборе параметров слоев (твердость, модуль упругости, ударная вязкость) для достижения оптимальных свойств всей системы многослойное покрытие/подложка. Развитие прецизионных методик локального анализа, таких как электронная микроскопия высокого разрешения и дифракция рентгеновских лучей, стало предпосылкой к пониманию эволюции микроструктуры материалов и связи этого процесса с их механическими свойствами. Эти методики позволяют исследовать материалы, в том числе тонкие пленки и покрытия, в наноразмерном масштабе. Сочетание этих методик позволило рассматривать микроструктуру тонких нанокристаллических пленок с точки зрения достаточно сложных понятий кристаллографической структуры и процессов образования

границ раздела фаз. Одно из основных применений упрочняющих покрытий подразумевает их подверженность периодическим и постоянным механическим нагрузкам и в этом свете установление корреляций между микроструктурой покрытий и их механическими свойствами, особенно твердостью, представляется одной из наиболее важных задач, позволяющих создавать функциональные, в данных условиях эксплуатации, структуры. Информация о локальных изменениях микроструктуры и твердости пленок, выращенных различными методами, может быть фундаментальной с точки зрения их дальнейшего улучшения и оптимизации условий нанесения. В рамках данной работы мы попытались связать изменения твердости покрытий с их структурными особенностями, выявленными методикой рентгеновской дифракции. Эти результаты вносят вклад в понимание основ эволюции трибомеханических свойств нанокристаллических многослойных покрытий в зависимости от режимов их нанесения. На данном этапе научно-исследовательской работы нами рассматривалась перспективная система многослойных покрытий Ta/V.

### Основная часть

Нанесение покрытий проводилось в условиях остаточного вакуума не хуже, чем  $10^{-4}$  Па, с использованием магнетронного метода распыления при постоянном токе. При нанесении использовались два магнетрона и соответствующие мишени составов Ta 99.90 % и мишень, полученная методом порошковой металлургии, состава V 99.90 %. Для Ta и V мишеней использовались режимы  $P=1 \cdot 10^{-3}$  Па,  $U_{\text{магнетрона}} = 575$  В,  $I_{\text{магнетрона}} = 5.7$  А,  $U_{\text{смещ.}} = -50$  В,  $L=20$  см и  $P=1 \cdot 10^{-3}$  Па,  $U_{\text{магнетрона}} = 560$  В,  $I_{\text{магнетрона}} = 3.2$  А,  $U_{\text{смещ.}} = -30$  В,  $L=20$  см. При нанесении серии покрытий варьировалось время экспонирования подложек в парах мишени, но, в отдельно взятом производственном цикле, оно было одинаковым для обеих мишеней и составляло 60, 120, 180 и 240 секунд. Для исследования состава покрытий Ta/V применялась методика резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1.3 МэВ. Спектры покрытий приведены на рисунке 1.

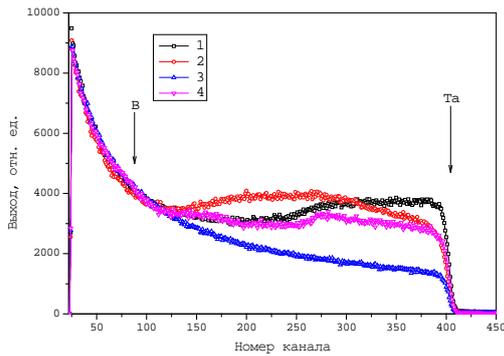


Рис. 1. Спектры POP от покрытий Ta/V

Как видно из рисунка, разрешить тонкую структуру покрытия ввиду небольшой атомной массы одной из компонент для методики представляется затруднительным, тем не менее, нам удалось оценить неоднородность состава компонент по глубине при обработке спектров программными комплексами Simnra и Headb. Результаты этой обработки представлены на рисунках в виде профилей распределения компонент по глубине.

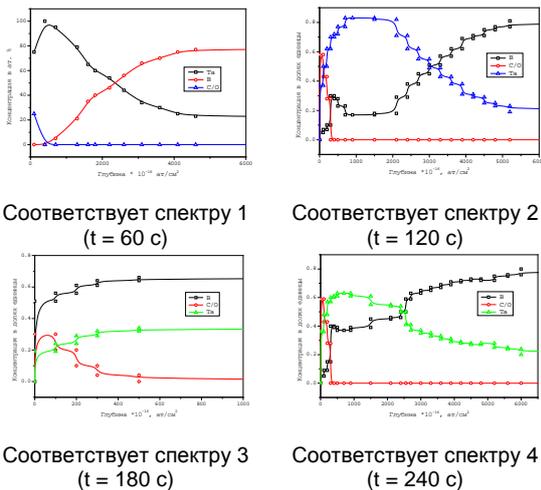


Рис. 2. Профили распределения компонент по глубине для системы Ta/V

Как видно из профилей распределения примесей все образцы на поверхности имеют следы загрязнения легкой примесью, которую однозначно идентифицировать не удалось, но, как правило, это либо оксидные пленки, либо загрязнение углеродом вследствие влияния анализирующего пучка ионов. Для исследования структуры покрытий Ta/V применялась методика дифракции рентгеновских лучей с длиной волны 0.154184 нм. Данные рентгеноструктурного анализа, представленные на рис. 3, иллюстрируют эволюцию микроструктуры многослойных покрытий системы Ta/V с увеличением периода подачи мощности на распыляемые мишени.

Для системы покрытий Ta/V (рис. 1) все дифракционные максимумы, за исключением подложки (обозначены литерой S на рисунках), соот-

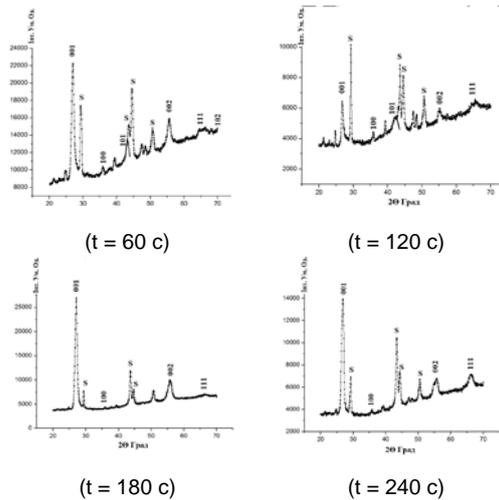


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий Ta/V

ответствуют фазе  $TaB_2$ , что, на наш взгляд, связано с высокой миграционной и диффузионной подвижностью атомов бора на поверхности подложки. Следует отметить изменение преимущественной ориентации зерен покрытия с периодом в 120 секунд. Такая эволюция текстуры обычно приписывается изменению поверхностной энергии. Когда число атомов внутри кристаллитов уменьшается, свободная поверхностная энергия стремительно увеличивается. Чтобы противодействовать этому явлению кристаллы способны уменьшать свою свободную энергию за счет изменения их преимущественной ориентации. Этот процесс мы связываем, прежде всего, с условиями нанесения покрытий, что является типичным для пленок, полученных реактивным магнетронным нанесением [3]. Средний размер кристаллитов для серии покрытий составил 231 нм для периода 60 секунд, 176 нм для периода 120 секунд, 248 нм для периода 180 секунд и 237 нм для периода 240 секунд. Индентационные испытания были выполнены на CSM Ultra Nano Hardness Tester (UNHT), оснащенный индентером Берковича и микроскопом с возможностью оцифровки изображения. Значения твердости и модуля упругости образцов рассчитывались с использованием сертифицированного программного обеспечения. Результаты индентационных испытаний представлены на рисунке 4 для системы покрытий Ta/V. Выявленные при индентировании вариации твердости можно объяснить размерными эффектами [4, 5]. Для всех образцов отклонений от закономерностей, характеризующих размерные эффекты, не наблюдалось (твердость уменьшалась с глубиной индентирования линейно).

Экспериментальные значения зависимости твердости покрытий  $H$  от глубины проникновения индентора  $h$  для пяти максимальных нагрузок (5, 10, 15, 20, 30 мН) были выполнены для всех образцов покрытий Ta/V при скорости нагружения 5, 10, 15, 20 и 30 мН/мин с временем выдержки при максимальной нагрузке в 10 секунд. Для всех образцов можно констатировать наличие т.н. размерного эффекта: при динамическом измерении



## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ MoN/CrN

А.Д. Погребняк<sup>1)</sup>, В.М. Береснев<sup>2)</sup>, О.В. Бондар<sup>1)</sup>, О.В. Соболев<sup>3)</sup>, М.А. Лисовенко<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина, alexr@i.ua

<sup>2)</sup>Харьковский национальный университет имени Каразина, пр. Свободы 4, Харьков, Украина

<sup>3)</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе 21, Харьков, Украина

Получены многослойные наноструктурные покрытия из чередующихся слоев MoN и CrN с помощью вакуумно-дугового испарения катода. Изменялись толщины бислоев исследуемых покрытий от микронного (2.26 мкм) до нанометрового (38-44 нм) диапазона, условия осаждения - потенциал на подложках от -20 В до -300 В и давление в камере. Структурно-фазовый анализ показал хорошее качество покрытий, с четко разделенными слоями CrN и MoN. Обнаружено преимущественное формирование мононитрида CrN и Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой типа NaCl. В покрытиях с нанометровой толщиной бислоев размер нанозерен составляет 12 нм, при микродеформации нанокристаллитов  $\Delta\epsilon \approx 0.5-0.6$ . Уменьшение толщины бислоев до 36-41 нм приводит к формированию покрытий с высокой твердостью 38-42 ГПа, и высоким сопротивлением износу.

### Введение

Среди разнообразия методов получения защитных покрытий особое место занимает вакуумно-дуговое осаждение, позволяя решать всевозможные задачи в индустрии [1-3]. Полученные покрытия способны работать в условиях высоких температур и давлений при воздействии агрессивных сред и интенсивном износе. Применение нанокompозитных покрытий, состоящих из мелких нанозерен одной фазы с обволакивающей аморфной фазой или наноструктурной фазой другого состава, актуально для улучшения свойств защитных поверхностей [1, 2].

С другой стороны, применение многослойных покрытий с разным составом бислоев (мягкой и твердой фазы) позволяет уменьшить величину внутренних напряжений и снизить их хрупкость при твердости от 30 до 45 ГПа. Чередование слоев нанометрового масштаба, обладающих различными физико-механическими характеристиками (размером бислоев и условиями осаждения), позволяет в значительной степени изменять свойства многослойных покрытий, такие как условия концентрации напряжений и распространение трещин, в результате чего повышается вязкость разрушения такого покрытия [3].

Одной из перспективных многослойных систем является комбинация нитридов хрома и молибдена. Нитрид хрома проявляет высокую температурную стабильность и имеет более низкий коэффициент трения по сравнению с MoN. При этом высокие механические свойства MoN будут хорошо дополнять свойства CrN [4, 5]. В результате такое сочетание позволит достичь высокой твердости и износостойкости покрытия при этом с устойчивостью к окислению и прочим воздействиям агрессивной среды [6, 7].

В данной работе ставилась задача получения и исследования нанокompозитных многослойных покрытий из MoN/CrN при переходе их размера от микронного к нанометровому и изменении отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку в процессе осаждения.

### Структурно-фазовый состав покрытий

Покрытия получены с помощью установки Булат-6 из двух катодов Cr и Mo при общей длительности осаждения около 1 ч, давление азота в камере составляло  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $7 \cdot 10^{-4}$  Торр. На подложки из стали подавался постоянный отрицательный потенциал величиной  $U_b = -20, -150, -300$  В (3 серии). Общая толщина покрытий составляла от 8.7 до 12 мкм, толщина бислоев варьировалась от 38-44 нм до 2.26 мкм.

Представленные РЭМ-изображения поперечных сечений покрытий MoN/CrN (рис. 1) показывают четкое распределение слоев, их хорошую планарность и четкие границы раздела, что подтверждает качество осажденных покрытий без каких-либо дефектов.

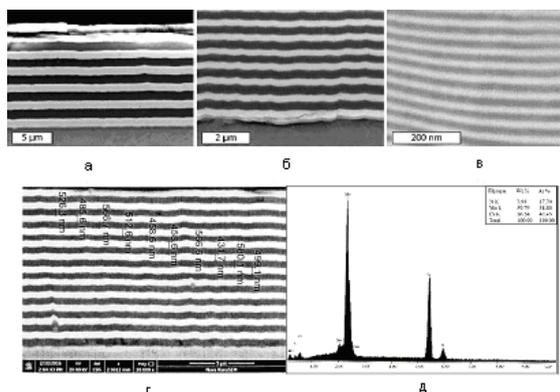


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения покрытий MoN/CrN (а-г) с элементным анализом (д)

На рис. 1д представлен энергодисперсионный анализ элементного состава покрытия, полученного при потенциале подложки  $U_b = -20$  В (серия 1). В результате состав всех исследуемых покрытий по металлическим компонентам близок к эквивалентному, причем атомное отношение Mo/Cr изменяется от 0.90 до 0.93. Аналогичные результаты получены для покрытий всех серий, что осаждались при разных значениях потенциала на подложке ( $U_b = -20; -150; -300$  В). Следовательно,

толщины получаемых слоев должны быть практически равными, что соответствует полученным РЭМ-изображениям (рис. 1 а-г). Изменения отрицательного потенциала смещения  $U_b$  незначительно сказывается на атомной концентрации азота. При больших значениях потенциала смещения соотношение азота в слоях изменятся от 0.3 до 0.5, вследствие преобразований вакантных мест в результате селективного распыления при ионной бомбардировке.

Приведенные на рис. 2 исследования методом рентгеновской дифракции показывают, что величина отрицательного потенциала смещения в значительной мере влияет на формируемое структурное состояние. Обнаружено формирование кристаллитов с осью роста [311], что проявляется интенсивностью соответствующего рефлекса. В слоях CrN такой тип текстуры является более выраженным. С ростом толщины слоя подаваемый потенциал на подложке  $U_b = -150$  В формирует другой тип текстуры [111], без явного разделения рефлексов от соответствующих фаз двух нитридных слоев на больших углах дифракции. Это свидетельствует об образовании твердого раствора.

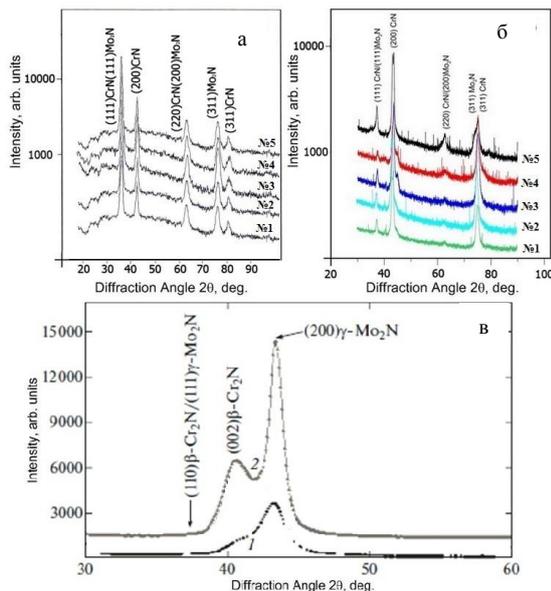


Рис. 2. Участки рентгенограмм, полученные для образцов при высоком (а, б) и низком давлениях (в)

Последующее увеличение подаваемого потенциала до  $U_b = -300$  В привело к росту поликристаллического нетекстурированного состояния и формированию моонитридов CrN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой типа NaCl. Появление текстур такого типа обусловлено изменением содержания азота в покрытии с ростом значений потенциала смещения, подаваемого на подложку. Наличие структур с совпадающими межплоскостными расстояниями в контактирующих слоях свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур [7].

Уменьшение давления азота  $P_N$  с  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  Торр (рис. 2 в) приводит к формированию гексагональной  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N фазы и ГЦК решетки  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с совпадающими межплоскостными рассто-

яниями для (110) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N/(111) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N плоскостями и различными расстояниями (002) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N/(200) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. При условии  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр увеличение потенциала смещения  $U_b$  до  $-150$  В сопровождается преимущественным ростом фаз (002) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N и (200) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (рис. 2 в, кривая 2), что приводит к изменению соотношения слоев.

На субструктурном уровне размеры нанокристаллитов, в случае осаждения наноразмерных слоев, составляют  $L = 10-12$  нм, а микродеформация кристаллитов равна  $\langle \epsilon \rangle \approx (0.4-0.5) \%$ . Полученные значения микродеформации несколько выше в покрытиях, осажденных при подаче низкого потенциала смещения на подложку, в сравнении с покрытиями, полученными при подаче более высоких потенциалов смещения. Данный факт объясняется меньшей подвижностью осаждаемых атомов, приводящей к уменьшению вероятности диффузионного залечивания дефектов роста. Разделение рефлексов от соответствующих фаз двух слоев не наблюдается, что также свидетельствует об образовании твердого раствора.

### Физико-механические свойства покрытий

При сухом трении сферического контртела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий MoN/CrN (рис. 3) наблюдается значительное различие величины износа для покрытий, полученных при различных давлениях азота.

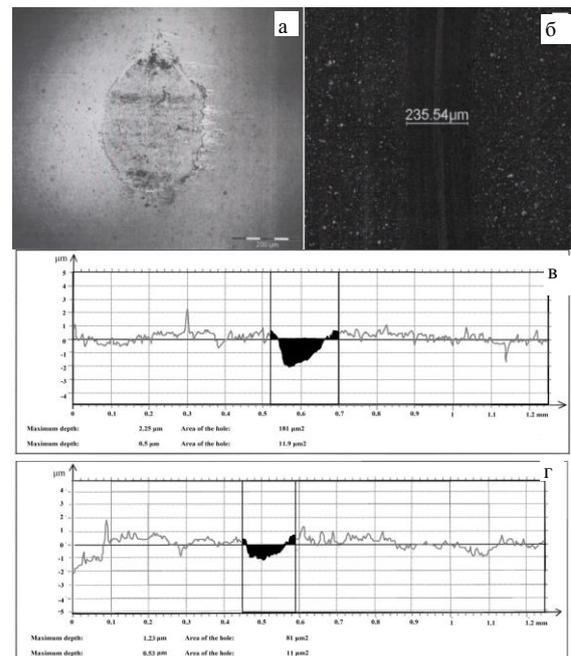


Рис. 3. Изображения отпечатка контртела (а), дорожка износа (б), профилограммы для покрытий серии 1 (в, г)

В результате при низком давлении  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр, когда в слоях MoN и CrN происходит формирование разных по типу кристаллических решеток и фаз (рис. 2 б) (присутствует несоответствие по межфазным границам), обнаружено повышение хрупкости и износа по сравнению с контртелом.

С увеличением давления ( $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр) и появлением сопряжения кубических решеток в слоях (111)CrN/(111)γ-Mo<sub>2</sub>N износостойкость повышается. Из сравнения результатов изображений, полученных в процессе испытаний покрытий MoN/CrN, можно отметить адгезионный процесс изнашивания покрытия, полученного при высоком давлении ( $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр), обусловленное переносом материала с одной поверхности на другую, и проявляющееся в однородном износе покрытия с профилем износа симметричной формы и подобной формой контртела. В этом случае, согласно литературным данным [8, 9], количество перенесенного материала зависит от прочности адгезионной связи, которая непосредственно связана с электронной структурой контртела на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и покрытия MoN/CrN, а также их совместимости для образования твердых растворов или интерметаллидных соединений друг с другом. При этом коэффициент трения для всех толщин покрытий получен в достаточно близком диапазоне 0.18-0.24. Значение критической нагрузки в процессе трибологических испытаний (рис. 3б) определяется твердостью покрытий. Установлено, что при уменьшении толщины бислоев твердость изменяется от 23 до 38 ГПа.

В том случае, когда покрытие получено при низком давлении ( $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр), приходит в действие механизм абразивного изнашивания, что, по нашему мнению, связано как с процессом формирования покрытий, так и с межфазным несоответствием разных по типу кристаллических решеток в нитридных слоях.

### Заключение

Многослойные наноструктурные покрытия MoN/CrN осаждались методом вакуумно-дугового испарения катода с поочередным нанесением слоев MoN и CrN. Для детального анализа влияния условий осаждения и изменения толщины слоев на структурно-фазовое состояние и трибологические свойства было получено три серии покрытий. Совпадение межплоскостных расстояний в контактирующих слоях нитридов хрома и молибдена свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур, что соответствует эквивалентному соотношению Cr/Mo, полученному в результате элементного анализа. Все покрытия

показали столбчатый рост с высокой степенью структурированности. Повышение постоянного отрицательного потенциала подложки до значений  $-300$  В привело к изменению преимущественной кристаллографической ориентации с (311) на более устойчивую ориентацию (111). С понижением давления азота в камере происходит формирование структуры β-Cr<sub>2</sub>N, что ухудшает трибологические свойства многослойной системы. Уменьшение толщины бислоев приводит к уменьшению размеров кристаллитов до 12 нм, о чем свидетельствует уширение рефлексов рентгеновской дифракции.

Трибологические испытания покрытий показали существенное влияние увеличения давления азотной атмосферы при осаждении на механизм разрушения и твердость полученных покрытий. Величины измеренной твердости достигли значения 42 ГПа при уменьшении толщины бислоя и росте межплоскостных связей, а также наноразмерными эффектами, обеспечивающими высокую адгезионную стойкость и равномерный износ покрытий. Сверхтвердые функциональные покрытия MoN/CrN являются подходящим решением для улучшения эксплуатационных свойств деталей машин и механизмов, режущего инструмента и т.д.

### Список литературы

1. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. // Phys. Usp. 2009. V. 52. P. 29–54.
2. Musil J. // Surf. Coat. Tech. 2012. V. 207. P. 50–65.
3. Eklund P., Beckers M., Jansson J., Högberg H., Hultman L. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 1851–1878.
4. Cavaleiro A., De Hosson Jeff Th. M., Nanostructured Coatings. New York: Springer, 2006. 554 p.
5. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Pshyk A., Dyadyura K. // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 2.
6. Pogrebnyak A.D., Ivasishin O.M., Beresnev V.M. // Usp. Fiz. Met. 2016. V. 17. P. 1–28.
7. Koshy R.A., Graham M.E., Marks L.D. // Surf. Coat. Tech. 2007. V. 202. P. 1123–1128.
8. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 1032–1114.
9. Boxman R.L., Zhitomirsky V.N., Grinberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B.Z. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 257–262.

## INFLUENCE OF DEPOSITION PARAMETERS ON STRUCTURE AND TRIBOLOGY OF NANOSTRUCTURED MULTILAYERED COATINGS MoN/CrN

A.D. Pogrebnyak<sup>1</sup>, V.M. Beresnev<sup>2</sup>, O.V. Bondar<sup>1</sup>, O.V. Sobol<sup>3</sup>, M.A. Lisovenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sumy State University, 2 Rymskogo-Korsakova str., 40007 Sumy, Ukraine, alexp@i.ua

<sup>2</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

<sup>3</sup>National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21 Frunze str., 61002 Kharkiv, Ukraine

Multilayer nanostructured coatings from alternating layers of MoN and CrN were obtained by vacuum-arc evaporation of the cathode. The bilayers thicknesses of the investigated coatings varied from a micron (2.26 μm) to a nanometer (38–44 nm) range with varied deposition conditions, as bias potential (from -20 V to -300 V) and pressure in the chamber. Structural-phase analysis showed a good quality of coatings, with clearly separated layers of CrN and MoN with basic formation of CrN and Mo<sub>2</sub>N mononitride with a cubic lattice (type NaCl). In coatings with a nanometer-scale bilayer period, the nanograin size is above 12 nm, with microdeformation of nanocrystallites  $\Delta\epsilon \approx 0.5$ -0.6. When the thickness of the bilayer is reduced to 36–41 nm, coatings with high hardness 38–42 GPa, and high wear resistance are formed.

# ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА АДГЕЗИЮ ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ДИАЗОХИНОНОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ

В.С. Просолович<sup>1)</sup>, Ю.Н. Янковский<sup>1)</sup>, С.А. Вабищевич<sup>2)</sup>,  
А.К. Степнов<sup>2)</sup>, Н.В. Вабищевич<sup>2)</sup>, Д.И. Бринкевич<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [brinkevich@bsu.by](mailto:brinkevich@bsu.by)

<sup>2)</sup> Полоцкий государственный университет, ул.Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь

Методом индентирования исследована адгезия тонких (1.0 – 5.0 мкм) пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии и влияние на нее имплантации ионов бора и фосфора. Показано, что удельная энергия отслаивания  $G$  снижается при увеличении толщины пленки во всем диапазоне нагрузок. В процессе имплантации ионов бора и фосфора вблизи границы раздела фоторезист-кремний происходит модификация фоторезиста, приводящая к увеличению удельной энергии отслаивания полимерной пленки  $G$ . Процессы радиационной модификации при ионной имплантации фоторезиста протекают далеко за областью проецированного пробега ионов и обусловлены процессами конформационной перестройки фоторезиста.

## Введение

Ионная имплантация широко применяется в полупроводниковой электронике с целью загонки строго дозированного количества примесных атомов, которые используются в качестве источника для последующей диффузионной разгонки при формировании локальных легированных карманов. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новалачные (ДХН) резисты [1]. Однако влияние ионной имплантации на адгезионные свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя протекающие в них процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Для определения адгезии разработано много методов, но немногие из них подходят для измерения прочности связи тонких (толщиной ~ 1 мкм) пленок и подложки. Метод индентирования позволяет проводить измерения путем приложения нормальной или латеральной нагрузки [2]. В настоящей работе изучена возможность применения метода индентирования для исследования адгезии пленок позитивного фоторезиста ФП9120 на подложках монокристаллического кремния и влияние на нее имплантации ионов  $B^+$  и  $P^+$ .

## Методика эксперимента

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы, толщиной 1.0 – 5.0 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния следующих марок: КДБ-10 (111); КДБ-12 (100); КЭС-0,01 (111); КЭФ-4,5 (100). Толщина  $h$  пленки фоторезиста определялась скоростью вращения и составляла: 1.0 мкм при скорости вращения  $v = 8300$  об/мин; ~ 1.8 мкм – при  $v = 2900$  об/мин; ~ 2.5 мкм – при  $v = 1200$  об/мин. Пленки толщиной  $h = 5.0$  мкм формировались в две стадии с  $v = 1800$  об/мин на обеих стадиях. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5 фиксированным точкам, расположен-

ным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине.

Имплантация ионами  $B^+$  (энергия  $E = 100$  кэВ) и  $P^+$  (энергия 60 кэВ) в интервале доз  $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока  $j = 4$  мкА/см<sup>2</sup> проводилась в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5}$  мм. рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Индентирование проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$ . Нагрузка ( $P$ ) на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Измерение микротвердости  $H$  проводилось по не менее чем 50 отпечаткам при каждой нагрузке с обработкой результатов измерений методами математической статистики.

Удельная энергия отслаивания пленок ( $G$ ) рассчитывалась по формуле [2]:

$$G = \frac{0,627 H^2 h (1 - \nu^2)}{E (1 + \nu + 2(1 - \nu) H l^2 / P)^2}$$

где  $h$  – толщина пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0.3),  $E$  – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа [1]);  $P$  – нагрузка на индентор,  $l$  – длина трещины расслоения

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные микрофотографии отпечатков индентора при различных нагрузках приведены на рис. 1. Вокруг отпечатков видны светлые «ареолы», обусловленные отслаиванием фоторезистивной пленки от подложки. Внутри их наблюдаются трещины расслоения, исходя из длины которых рассчитывалась удельная энергия отслаивания  $G$ .

Удельная энергия отслаивания  $G$  снижается при увеличении толщины пленки во всем диапазоне нагрузок (рис.2). В тонких пленках наблюда-

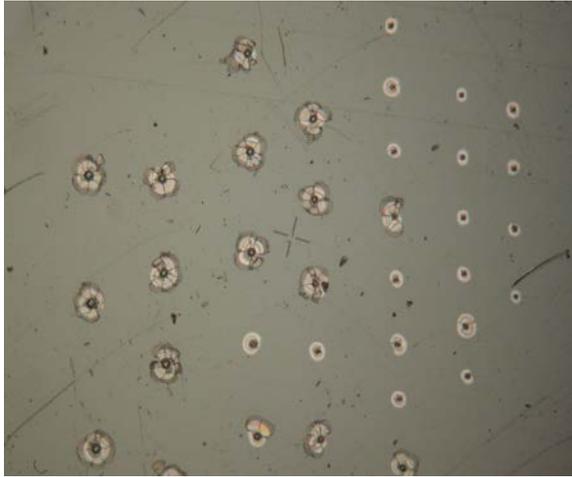


Рис. 1. Характерные микрофотографии отпечатков индентора на поверхности пленки фоторезиста толщиной 1.8 мкм на пластине кремния марки КЭС-0.01 (111). Нагрузка на индентор возрастает от 1 г (правый ряд) до 100 г (крайний левый ряд)

ется рост  $G$  при увеличении нагрузки с выходом на насыщение в пленках толщиной 1.0 мкм (кривая 1). Однако при толщине пленки фоторезиста 5.0 мкм (кривая 4) удельная энергия отслаивания практически не зависит от нагрузки, что, вероятнее всего, обусловлено двухстадийным формированием таких пленок.

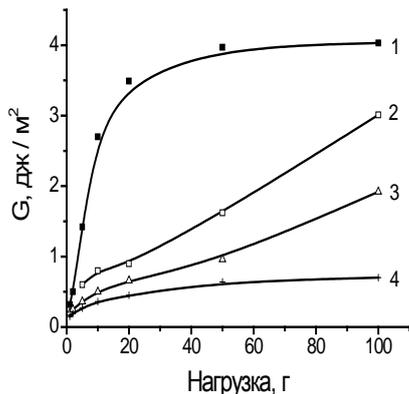


Рис. 2. Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от нагрузки  $P$  для фоторезистивных пленок. Толщина, мкм: 1 – 1.0; 2 – 1.8; 3 – 2.5; 4 – 5.0

Существенной зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от ориентации кремниевой подложки, типа легирующей примеси и ее концентрации в пленках разной толщины обнаружено не было (табл. 1 и 2).

Ионная имплантация приводит к увеличению удельной энергии отслаивания пленок  $G$  (рис.3), причем при имплантации фосфора (кривая 1 рис.3) рост  $G$  начинается при более низких дозах, чем при имплантации бора (кривая 2 рис.3). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что вызванная ионной имплантацией модификация структуры фоторезиста происходит далеко за областью внедрения ионов у границы раздела фоторезист-кремний. Отметим, что толщина пленок в 15-30 раз превышает величину рассчитанного с использованием про-

граммы SRIM-2010 ([www.srim.org](http://www.srim.org)), проецированного пробега ионов бора и фосфора.

Таблица 1. Удельная энергия отслаивания для пленок толщиной 1.8 мкм, нанесенных на различные подложки кремния. Нагрузка 5 г

Подложка	Ориентация	Тип примеси	Удельное сопротивление, ом.см	$G$ , Дж/м <sup>2</sup>
КДБ-12	100	бор	12	0,52
КЭС 0,01	111	сурьма	0,01	0,48
КЭФ 4,5	100	фосфор	4,5	0,51

Таблица 2. Удельная энергия отслаивания для пленок толщиной 1.0 мкм нанесенных на различные подложки кремния. Нагрузка 5 г

Подложка	Ориентация	Тип примеси	Удельное сопротивление, ом.см	$G$ , Дж/м <sup>2</sup>
КДБ-10	111	бор	12	0,68
КДБ-12	100	бор	0,01	0,70
КЭФ 4,5	100	фосфор	4,5	0,74

Приведенные выше данные указывают на то, что радиационно-стимулированные процессы модификации молекулярной структуры пленок фоторезиста протекают далеко за областью среднего пробега имплантируемых ионов – как минимум на расстоянии, сравнимом с толщиной самой пленки ФП9120. 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]. Маловероятно также ожидать, что модификация структуры фоторезиста у границы раздела кремний-фоторезист вызвана образованием свободных радикалов в имплантированном слое, поскольку процесс диффузии радикалов в объем полимера сильно ограничен [4].

Для объяснения экспериментальных данных необходимо принимать во внимание особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимера. Прямое воздействие высокоэнергетических ионов на полимер приводит к возбуждению и ионизации макромолекул и, как следствие, к образованию радикалов и последующей деструкции или сшиванию полимеров. Наличие длинных молекулярных цепочек в структуре полимера может способствовать передаче энергии из области пробега ионов на сравнительно большие расстояния. В полимерах возможны два механизма передачи энергии: через колебания атомов (упругие волны), по электронной подсистеме молекул.

Первичные физические процессы (возбуждение или ионизация) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, образование сшивок) могут быть разделены существенным

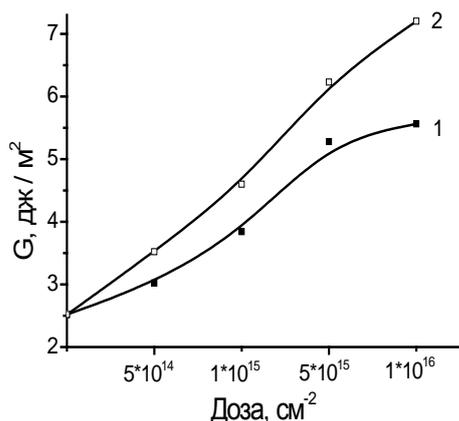


Рис. 3. Зависимости удельная энергия отслаивания  $G$ , измеренной при нагрузке 50 г от дозы имплантации ионов бора (1) и фосфора (2)

расстоянием вследствие переноса возбуждения [4]. Теоретические оценки показывают, что средний "пробег" электронного возбуждения по алифатической цепочке в полиимиде составляет более 100 связей С-С. С другой стороны, по данным [5] энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстоянии около 1000 мономерных звеньев. Вероятнее всего, часть энергии из области торможения ионов может передаваться на границу раздела фоторезист-кремний с помощью упругих волн, которые распространяются по молекулярной цепочке.

Очевидно, что на расстояниях свыше 1 мкм от области имплантации вероятность глобальной перестройки структуры полимера за счет разрыва и образования новых химических связей мала. Однако энергии возбуждения может быть достаточно для конформационной перестройки полимера, которая может приводить к уменьшению энергии связи с кремнием. Не исключено, что "дальнодействующий" эффект может быть связан

с тем, что вблизи границы раздела особенно велика концентрация дефектов упаковки макромолекул [4], которые способны перестраиваться даже при слабом внешнем воздействии.

В заключение отметим, что полученные экспериментальные данные не позволяют однозначно определить, где происходит модификация структуры полиимида: только вблизи границы раздела фоторезист-кремний или во всем объеме полимерной пленки. Отметим, что зависимости микротвердости от нагрузки практически не изменялись при имплантации. Это косвенно свидетельствует о том, что модификация структуры фоторезиста при ионной имплантации происходит только в тонком приграничном с кремнием слое и не затрагивает объем полимера.

### Заключение

Показано, что в процессе имплантации ионов бора и фосфора вблизи границы раздела фоторезист-кремний происходит модификация фоторезиста, приводящая к увеличению удельной энергии отслаивания полимерной пленки  $G$ . Процессы радиационной модификации при ионной имплантации фоторезиста протекают далеко за областью проецированного пробега ионов и обусловлены процессами конформационной перестройки фоторезиста.

### Список литературы

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1990. 632 с.
2. Головин Ю.И. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113-2142.
3. Оджаев В.Б. и др. Ионная имплантация полимеров. Мн.: БГУ, 1998. 197 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Ред. Мельников М.Я. М.: МГУ, 2009. 169 с.
5. Светочувствительные полимерные материалы. / Ред. Ельцов А.В. Л.: Химия, 1985. 296 с.

## INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON ADHESION OF POSITIVE DIAZOKHINONNOVOLACHNY PHOTORESIST FILMS TO MONOCRYSTAL SILICON

V.S. Prosolovich<sup>1</sup>, Yu.N. Yankovski<sup>1</sup>, S.A. Vabishchevich<sup>2</sup>,  
A.K. Stepnov<sup>2</sup>, N.V. Vabishchevich<sup>2</sup>, D.I. Brinkevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by

<sup>2</sup>Polotski State University, 29 Blohina str., 211440 Novopolotsk, Belarus, vabser@tut.by

Adhesion of thin (1.0-5.0 microns) films of diazokhinonnovolachny FP9120 photoresist to monocrystal silicon and influence of implantation of B<sup>+</sup> and P<sup>+</sup> ions on it was investigated by the indentation method. It was shown that specific spalling energy  $G$  decreases at increase in thickness of a film in all range of loadings. At implantation of B<sup>+</sup> and P<sup>+</sup> ions the photoresist modification occurs near a photoresist-silicon interface. It lead to increase specific spalling energy  $G$  of a polymeric film. Processes of radiation modification at ion implantation of photoresist proceed far behind the projected run of ions and are caused by processes of conformation reorganization of photoresist.

## СИНТЕЗ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al – Cr/СТЕКЛО МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ САМООБЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

И.И. Ташлыкова - Бушкевич<sup>1)</sup>, Ю.С. Яковенко<sup>2)</sup>, И.А. Бушкевич<sup>3)</sup>, О.Г. Бобрович<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь, *iya.itb@bsuir.by*

<sup>2)</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка,  
ул. Советская 18, 220050 Минск, Беларусь,

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>4)</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь

Микроструктура и смачиваемость поверхности пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr, полученных осаждением на стекло при ионном ассистировании, исследованы с помощью сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии, а также метода покоящейся капли. На поверхности образцов обнаружено наличие микрокапельной фракции осаждаемого покрытия, средний размер которой в зависимости от условий получения пленок изменяется от 0.2 мкм до 1.9 мкм. Установлено, что пленки сплава Al-Cr обладают гидрофильными свойствами. Рассмотрен механизм гетерогенного смачивания пленок Al-Cr водой, когда рост шероховатости поверхности пленок приводит к снижению степени гидрофильности покрытия.

### Введение

В настоящее время приоритетным вектором развития научных и производственных отраслей является создание материалов с заранее заданными физическими свойствами. Используя вакуумные методы модификации поверхностей металлов, можно успешно решать поставленную задачу [1].

В данной работе исследовано влияние условий формирования покрытия на микроструктуру и смачивающие свойства пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr, характеризующегося высокой термической стабильностью и перспективного в качестве материала для лицевых контактов солнечных элементов [2], полученных методом осаждения на стекло покрытий при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ).

### Методика эксперимента

Эксперименты по ионно-ассистированному осаждению металлических пленок на стекло проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум  $10^{-2}$  Па) [3] в двух режимах: при отсутствии ускоряющего потенциала и при  $U=3$  кВ. В качестве электродов установки использовался сплав Al-1.0 ат.% Cr. Время осаждения покрытий составляло 3, 6, 9 ч (при  $U=0$ ) и 10 ч (при  $U=3$  кВ) при скорости осаждения покрытия  $\sim 0.1$  нм/мин. В соответствии с методикой, предложенной Р. Sigmund [4], скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов) имела значение  $10^{12}$ - $10^{13}$  К/с.

Изучение микроструктуры поверхности образцов было выполнено с применением атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-206 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки LEO-1455 VP. Смачиваемость дистиллированной водой поверхности структур пленка/стеклянная подложка, полученных методом ОПАСИ, определялась по величине равновесного краевого угла смачивания (РКУС), который измерялся методом покоящейся капли. Объем капли составлял 9.3 мкл. Погрешность измерения РКУС составила  $\sim 1\%$  [5].

### Результаты и их обсуждение

Экспериментально измеренные значения шероховатости поверхности и краевых углов смачивания пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr в зависимости от режима и времени осаждения приведены в таблице 1. Поверхность исходной стеклянной подложки характеризовалась мелко-элементной морфологией со средней арифметической шероховатостью ( $R_a$ ) 2.5 нм. После нанесения покрытия топография поверхности заметно меняется. Получено, что нанесение пленки Al-Cr в течение трех часов приводит к увеличению шероховатости исходной стеклянной подложки в 3.5 раза (табл. 1). При этом, согласно данным РЭМ, на поверхности пленки присутствуют каплеобразные структуры – фракция материала осаждаемого покрытия (рис. 1).

Таблица 1. Шероховатость и равновесные краевые углы смачивания дистиллированной водой поверхности пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло

	Материал				
	стекло	Al-1.0 ат.% Cr/стекло			
U, кВ	-	0	0	0	3
t, ч	-	3	6	9	10
d, нм	-	20	35	50	
$R_a$ , нм	2.5	8.9	18.5	21.6	19.8
$\theta$ , град	22.0	60.9	74.4	79.8	68.7

Установлено, что увеличение времени нанесения покрытия в беспотенциальном режиме приводит к увеличению шероховатости его поверхности (см. табл. 1). По данным РЭМ (рис. 1) при времени нанесения покрытия  $t=3$  ч средний измеренный размер микрокапельной фракции изменяется в диапазоне 0.2 – 0.5 мкм; при  $t=6$  ч – в диапазоне 0.2 – 1.1 мкм; при  $t=9$  ч – в диапазоне от 0.4 до 1.6 мкм. При этом средняя измеренная высота пикообразных элементов морфологии поверхности, согласно АСМ-изображениям, при времени нанесения 3 ч составляет до 50 нм, при 6 и 9 ч  $\sim 110$  нм, снижаясь до  $\sim 80$  нм, когда плен-

ки были осаждены в течение 10 ч при  $U=3$  кВ, рис. 2.

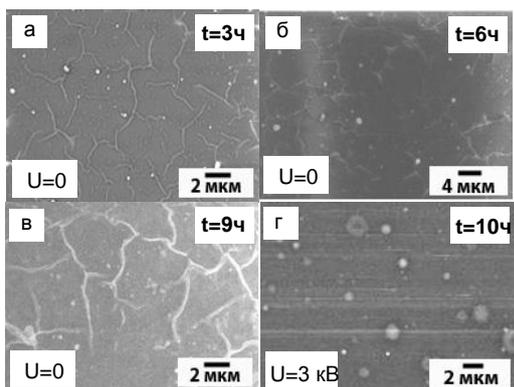


Рис. 1. РЭМ – изображения поверхности пленки Al-1.0 ат.% Cr/стекло в зависимости от режима и времени осаждения покрытия

Отметим, что при ускоряющем потенциале  $U=3$  кВ (время нанесения 10 ч) мы получили значение шероховатости 19.8 нм, соизмеримое с данными  $R_a$  для пленок того же состава, нанесенных в течение 6 и 9 часов при отсутствии ускоряющего потенциала. Микрокапельные фракции осаждаемого покрытия при данном режиме формирования пленки оказались самыми крупными и «частыми» по сравнению с аналогичными структурами, полученными в беспотенциальном режиме: их средний измеренный размер составляет 0.2-1.9 мкм, однако встречается и капельная фракция значительно большего размера ~ 2.9 мкм.

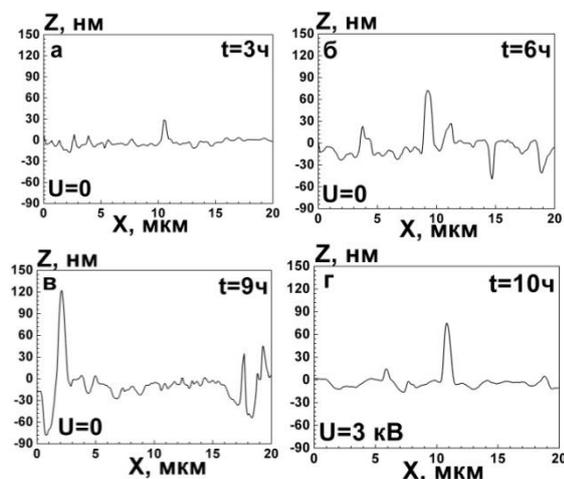


Рис. 2. Типичные АСМ - профили сечения поверхности пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло в зависимости от режима и времени осаждения покрытия

Шероховатость поверхности является ключевым фактором, определяющим качество поверхности изделия, и влияет на характер смачивания покрытия. Рисунок 3а наглядно демонстрирует зависимость шероховатости поверхности от времени нанесения пленки при разных режимах. Учитывая скорость осаждения покрытий, толщина пленки, нанесенной в беспотенциальном режиме,

изменяется от 20 нм (при  $t=3$  ч) до 50 нм (при  $t=9$  ч). Определение точного значения толщины пленки, полученной при  $U=3$  кВ, требует дополнительных измерений.

В ходе проведенных исследований мы установили, что нанесение пленки Al-1.0 ат.% Cr при  $U=0$  на стекло при изменении времени нанесения покрытия от 3 до 9 часов, когда шероховатость ее поверхности увеличивается от 8.9 нм до 21.6 нм, сопровождается увеличением значения краевого угла  $\theta$  от  $60.9^\circ$  до  $79.8^\circ$  (рис. 3б). При  $U=3$  кВ величина РКУС составила  $68.7^\circ$  при величине шероховатости поверхности пленки 19.8 нм.

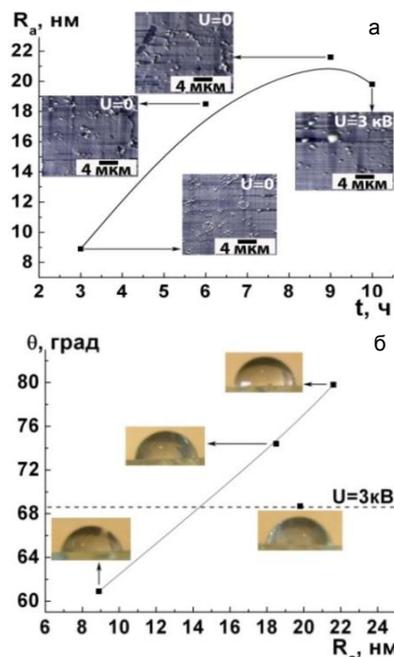


Рис. 3. Зависимости шероховатости поверхности (с соответствующими 2D АСМ-изображениями) от времени нанесения покрытия (а) и РКУС от шероховатости поверхности с соответствующими изображениями каплей (б), полученные для пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло при  $U=0$  и  $U=3$  кВ

Таким образом, обнаружено, что все исследованные пленки сплава Al-Cr обладают гидрофильными свойствами. Несмотря на то, что значения шероховатости при нанесении пленки в беспотенциальном режиме в течение 9 ч и при  $U=3$  кВ ( $t=10$  ч) оказались близки, тем не менее степень гидрофильности образца, полученного при наличии ускоряющего напряжения, оказалась выше. Установлено, что величина РКУС растет с увеличением шероховатости поверхности пленок. Такое поведение капли воды на поверхности образца указанного состава свидетельствует о гетерогенном режиме смачивания и может быть объяснено в рамках модели Касси – Бакстера [6, 7]:

$$\cos \theta_{\text{ш}} = -1 + \phi_s (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где  $\phi_s$  – доля поверхности образца, контактирующей с каплей,  $\theta$  – угол смачивания идеально гладкой поверхности того же материала.

Согласно уравнению (1) для гидрофильной поверхности увеличение измеряемого РКУС при

одном и том же химическом составе материала поверхности наблюдается при снижении доли смачиваемой площади. Последнее обусловлено тем, что жидкость расположена на своеобразной воздушной подушке, создаваемой пузырьками воздуха внутри полостей рельефа изучаемой поверхности, рис. 2.

Покрытие Al-Cr в настоящей работе наносилось на стекло с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Данный источник создает плазму вакуумного электродугowego разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов. Нейтральный поток, кроме атомов напыляемого металла, содержит и микрокапельную фракцию, размер и плотность которой зависит от режима и времени осаждения покрытия, как свидетельствуют РЭМ изображения на рис. 1.

Исследования свойств поверхности тонких пленок, полученных методом ОПАСИ, в зависимости от условий их формирования были ранее проведены нами для системы Al-Fe/стекло [8]. Пленки сплава Al – Fe, полученные в беспотенциальном режиме, также обладают гидрофильными свойствами. Однако приложение потенциала при осаждении пленок Al-Fe, в отличие от пленок Al-Cr, приводит к росту степени их гидрофобности, когда значение РКУС приближается к 90°. Для пленок сплава Al-Fe, полученных при  $U=0$ , с увеличением времени нанесения покрытия значение шероховатости поверхности и значение краевого угла смачивания уменьшаются, а для пленок Al-Fe, полученных при  $U=3$  кВ, увеличение времени нанесения пленки приводит к согласованному росту шероховатости и краевого угла смачивания. При имеющихся различиях в результатах, полученных для двух групп образцов, влияние топографии на смачиваемость поверхности пленок сплава Al – 1.5 ат. % Fe, как и для пленок сплава Al-1.0 ат. % Cr, указывает на гетерогенный режим смачивания образцов.

### Заключение

Покрытия сплава Al - 1.0 ат. % Cr, осажденные на стекло с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, согласно данным, полученным методом РЭМ,

содержат микрокапельную фракцию осаждаемого покрытия, размер и плотность которой зависит от режима и времени нанесения покрытий. При помощи АСМ и метода покоящейся капли обнаружено, что рост шероховатости поверхности образцов приводит к увеличению угла смачивания  $\theta$  в интервале 60.9-79.8°, что свидетельствует о гетерогенном характере смачивания (модель Касси-Бакстера).

Данные результаты демонстрируют возможность управления свойствами (шероховатостью и смачиваемостью) поверхности структур пленок сплава Al-Cr/стеклянная подложка путем контроля режима формирования покрытий при гиперскоростной кристаллизации металлических пленок, полученных ионно – асистируемым осаждением.

Работа частично финансировалась в рамках ГПНИ на 2016-2020 г. „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“ (подпрограмма „Материаловедение и технологии материалов“, (задание 1.40, № договора 798)). Авторы благодарны ведущему инженеру Гусаковой С.В. (Межвузовский центр обслуживания научных исследований, БГУ) за помощь при проведении экспериментов с использованием РЭМ.

### Список литературы

1. Кривокозов В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (свойства и применение). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 136 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. 1 С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Оpubл. 1999. офиц. бюл. гос. пат. ведом. 1999. №1. С.30.
4. Sigmund P. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169–171.
5. Ташлыков И.С., Барайшук С.М. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. №1. С. 30-35.
6. Baxter S., Cassie A.B.D. J. // Text.Inst. 1945. V. 36. P. 67-90.
7. Muracami D, Jinnai H., Takahara A. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 2061-2067.
8. Яковенко Ю.С. // Физика конденсированного состояния: материалы XXIII респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. Гродно. 2017. С.119-121.

## SYNTHESIS OF Al-Cr/GLASS FILMS BY SELF ION-ASSISTED DEPOSITION AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

I.I. Tashlykova-Bushkevich<sup>1</sup>), Yu.S. Yakovenko<sup>2</sup>), I.A. Bushkevich<sup>3</sup>), O.G. Bobrovich<sup>4</sup>)

<sup>1</sup>Belarusian State university of informatics and radioelectronics,  
6 P. Brovki str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by

<sup>2</sup>M. Tank Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk

<sup>3</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova str., 220050 Minsk, Belarus

Microstructure and wettability of Al-1.0 at. % Cr alloy films deposited on glass by self-ion assisted deposition method have been investigated by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and sessile drop method. The microdroplet fraction of deposited alloy was found on the sample surface, the average fraction size varies from 0.2  $\mu\text{m}$  to 1.9  $\mu\text{m}$  depending on processing conditions. All of the Al-Cr alloy films possess hydrophilic properties. The mechanism of heterogeneous wetting regime for Al-Cr films is discussed concerning the fact that an increase of film surface roughness results in a decrease of the degree of film hydrophilicity.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ В ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЕ В МАТЕРИАЛЕ С ПОКРЫТИЕМ

М.В. Чепак-Гизбрехт

Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, mv2016@mail.ru

В работе исследуется математическая модель, описывающая влияние воздействия потока электронов на материал с покрытием. Показано, что градиент температуры, возникающий в поверхностном слое, приводит к неоднородному перераспределению концентрации диффузанта из покрытия в подложку, а также вызывает термодиффузионные напряжения, максимальные значения которых расположены в переходной зоне.

## Введение

В последнее время активно исследуются способы модификации материалов, в том числе с помощью потоков заряженных частиц. Воздействие концентрированных потоков энергии на материал приводит к изменению физико-механических свойств поверхности. В процессе воздействия в поверхностном слое возникают градиенты температуры и концентрации, появляются поля напряжений и деформаций [1, 2].

## Математическая модель

Для описания процессов, происходящих в диффузионной зоне материала, находящегося под воздействием электронного луча, предлагается следующая математическая модель. Полагаем, что поток электронов распределен равномерно вдоль поверхности образца с покрытием. В результате воздействия потока поверхность нагревается, появляется градиент температуры, происходит диффузия материала покрытия в подложку, появляются напряжения и деформации. С технологической точки зрения, интерес представляет такой режим обработки, в результате которого увеличится адгезия покрытия к подложке. При этом плавление и деградация покрытия не желательны. Такие режимы обработки характеризуются малыми временами воздействия  $10^{-3} - 10^{-9}$  с и плотностями потоков, приходящихся на единицу поверхности порядка  $10^4 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. В таких условиях диффузионные процессы в обрабатываемой зоне идут быстрее, что позволяет существенно сократить время обработки в сравнении с термообработкой при постоянной температуре [1, 2]. Размер зоны прогрева не превышает 5 – 10 мм. Принятые условия позволяют сформулировать задачу в одномерной постановке, а область расчета считать полубесконечной в сравнении с толщиной образца.

Полная математическая постановка задачи включает систему уравнений теплопроводности и диффузии для каждого из слоев, дополненную начальными, граничными условиями, уравнения равновесия, уравнения совместности деформаций и определяющие соотношения. Полагаем, что образец с покрытием представляет собой тонкую двухслойную пластину, свободную от внешних сил. Решение задачи о механическом равновесии в этом случае известно из теории термоупругости [3,4] и позволяет записать потоки тепла и массы в следующем виде [5]:

$$J_T = -\lambda_T \nabla T - D \nabla C;$$

$$J_C = -D_T \nabla T - D \nabla C.$$

Здесь  $T$  – температура,  $C$  – концентрация,  $\lambda_T$  – теплопроводность,  $A$  – коэффициент Дюфора,  $D_T$  – коэффициент термодиффузии,  $D$  – коэффициент диффузии. В общем случае обобщенные коэффициенты  $\lambda_T$ ,  $A$ ,  $D_T$  и  $D$  зависят от температуры и состава.

В случае, когда материал покрытия состоит из одного компонента, а материал подложки – из другого, имеем:

$$c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_{Tk} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( A_k \frac{\partial C_k}{\partial x} \right);$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{Tk} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} \right);$$

$$t = 0: T_k = T_0; C_k = C_{k0};$$

$$x = 0: -J_{T1} = q; -J_{C1} = 0;$$

$$x = h: -J_{T1} = J_{T2}; T_1 = T_2;$$

$$J_{C1} = J_{C2}; C_1 = \gamma C_2;$$

$$x \rightarrow \infty: -J_{T2} = 0; -J_{C2} = 0.$$

Здесь  $c$  – теплоемкость,  $\rho$  – плотность,  $q$  – плотность мощности потока тепла,  $\gamma$  – коэффициент распределения,  $h$  – толщина покрытия, индекс  $k=1$  соответствует покрытию,  $k=2$  – подложке.

В общем случае задача нелинейная и ее решение возможно только численно. В частном случае, когда коэффициентом Дюфора допустимо пренебречь (массоперенос на порядки медленнее теплопереноса), а эффективные свойства постоянны в некотором интервале температур и состава, задача имеет аналитическое решение [6].

Для нахождения напряжений и деформаций вследствие нагрева и перераспределения компонентов в двухслойной тонкой пластине используются следующие соотношения:

$$\sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} (\lambda \varepsilon_{kk} - K w(T, C));$$

$$w_k = 3\alpha_{Tk} (T_k - T_{0k}) + 3\alpha_k (C_k - C_{0k});$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{yz} = 0;$$

$$\sigma = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = f(x, w);$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{xx} = f(x, w); \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = f(x).$$

Здесь  $\sigma_{ij}$  – тензор напряжений,  $\varepsilon_{ij}$  – тензор деформаций,  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ламе,  $K$  –

модуль всестороннего сжатия,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\alpha_T$  – линейный коэффициент теплового расширения,  $\alpha$  – коэффициент концентрационного расширения.

### Анализ результатов

Для анализа результатов примем, что на подложку из железа нанесено покрытие из титана, толщиной 100 мкм. Отметим, что коэффициент термодиффузии при расчете принимался на два порядка ниже коэффициента диффузии.

Примеры расчетов представлены на рисунках 1-5.

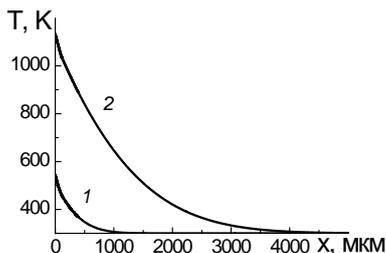


Рис. 1. Распределение температуры по координате для следующих параметров:  $q=2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, 1 –  $t=5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $t=50 \cdot 10^{-3}$  с

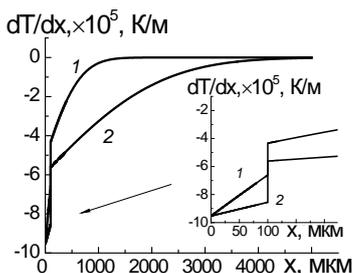


Рис. 2. Распределение градиента температуры по координате для следующих параметров:  $q=2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, 1 –  $t=5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $t=50 \cdot 10^{-3}$  с

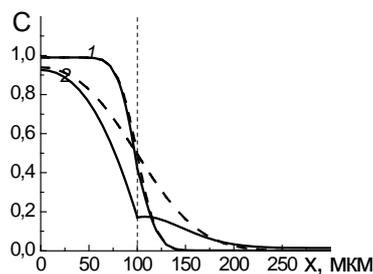


Рис. 3. Распределение концентрации титана по координате для следующих параметров: 1 –  $t=5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $t=50 \cdot 10^{-3}$  с, без учета термодиффузии – пунктир, с учетом термодиффузии – сплошная линия

Из рисунков видно, что с течением времени зона прогрева растет, градиент температуры в поверхности увеличивается по абсолютной величине. Диффузия под действием градиента температуры с течением времени приводит к неоднородному перераспределению концентрации

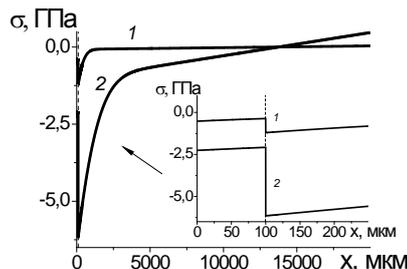


Рис. 4. Распределение компоненты тензора напряжений по координате для следующих параметров: 1 –  $t=5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $t=50 \cdot 10^{-3}$  с,  $w_k=3\alpha_T(T_k-T_{ок})$

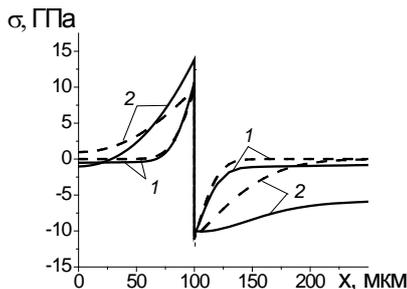


Рис. 5. Распределение компоненты тензора напряжений по координате для следующих параметров: 1 –  $t=5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $t=50 \cdot 10^{-3}$  с, без учета термодиффузии  $w_k=3\alpha_k(C_k-C_{ок})$  – пунктир, с учетом термодиффузии  $w_k=3\alpha_T(T_k-T_{ок})+3\alpha_k(C_k-C_{ок})$  – сплошная линия

диффузанта в зоне контакта слоев. Аналогичным образом термодиффузия сказывается на распределении компоненты тензора напряжений. Напряжения, вызванные диффузией, на порядок превышают температурные напряжения и локализуются не на поверхности, а вблизи границы материалов, что может служить причиной изменения адгезии покрытия к подложке.

### Заключение

Таким образом, показано, что градиент температуры, возникающий в поверхностном слое, приводит к неоднородному распределению концентрации титана в окрестности зоны контакта покрытия с подложкой. Величина термодиффузионных напряжений на порядок превышает величину температурных напряжений, что следует учитывать при подборе режима термообработки электронным лучом материала с покрытием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академической программы Стратегическая академическая единица «Космическое материаловедение».

### Список литературы

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. М. Поут. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
2. Воробинин Л.Г. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. Т. 37. № 1. С. 5-7.
3. Андреев А.Н., Немировский Ю.В. Многослойные анизотропные оболочки и пластины: Изгиб, устойчивость, колебания. Новосибирск: Наука, 2001. 288 с.
4. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 184 с.

5. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.

6. Князева А.Г., Чепак-Гизбрехт М.В. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 12/2. С. 39-45.

## INFLUENCE OF ELECTRON-BEAM TREATMENT ON PROCESSES IN THE DIFFUSION ZONE IN MATERIAL WITH COATING

Marija V. Chepak-Gizbrekht

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina ave., 634050 Tomsk, Russia, mv2016@mail.ru

In paper we analyze the mathematical model describing the influence of the effect of an electron-beam on a coated material. It is shown that the temperature gradient arising at a depth near the surface leads to a non-uniform redistribution of the diffusant concentration from the coating to the substrate, and also causes thermal diffusion stresses, the maximum values of which are located in the transition zone. The magnitude of thermodiffusion stresses is an order of magnitude higher than the value of the temperature stresses, which should be taken into account when selecting the heat treatment regime for the electron beam of a coated material.

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ErF<sub>3</sub>

А.Н. Чумаков<sup>1)</sup>, А.В. Гулай<sup>2)</sup>, А.А. Шевченко<sup>2, 3)</sup>, Л.В. Баран<sup>4)</sup>, А.Г. Кароза<sup>1)</sup>, В.В. Малютина-Бронская<sup>5)</sup>, В.А. Гулай<sup>2)</sup>, Н.А. Босак<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, is@bntu.by

<sup>3)</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь, alexshev56@mail.ru

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, baran@bsu.by

<sup>5)</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, v\_malyutina@rambler.ru

Проведены исследования тонких пленок, осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном ( $f \sim 20\text{--}30$  кГц) лазерном воздействии на керамику из оксида цинка, легированную фторидом эрбия. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания и комбинационного рассеяния, представлены результаты исследования их электрофизических характеристик.

### Введение

Задачи микро-наносенсорики стимулировали исследования тонких пленок оксида цинка. Результаты исследований структурных, электрических, акустических и оптических свойств ряда тонких пленок ZnO и процессов их получения представлены в [1]. Повышение интереса к тонким пленкам ZnO связано с поиском активных материалов для чувствительных элементов микро-наносенсоров [2]. Физико-химические свойства тонких пленок оксида цинка могут изменяться путем введения в их состав различных легирующих добавок [3].

В настоящей работе варьирование электрофизических свойств подобных пленок достигнуто за счет использования легирующих добавок фторида эрбия в количестве 4 % по массе. Выбор таких легирующих добавок в ZnO обусловлен высокой чувствительностью параметров соединений ErF<sub>3</sub> к различным внешним воздействиям. Пленки ZnO с легирующими добавками ErF<sub>3</sub> осаждались методом многоимпульсного высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней. В работе представлены результаты исследования микроструктуры распыляемых ке-

рамических мишеней стехиометрического состава, морфологии получаемых тонких пленок ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>, их вольт-амперных характеристик, а также спектров пропускания и комбинационного рассеяния света.

### Экспериментальная установка и методы исследований

Экспериментальная лазерная установка с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. В качестве источника излучения в установке использован лазер на неодимовом стекле ( $\lambda = 1.06$  мкм). Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения импульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала установлен пассивный оптический затвор из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F<sub>2</sub><sup>-</sup>-центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плот-

ности затвора; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла  $\sim 85$  нс. Вакуумная система установки обеспечивала проведение экспериментов при пониженном давлении до 2.7 Па. При многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на поверхность распыляемой мишени реализовывался режим эффективного эрозионного плазмообразования [4]. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 140$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 20$ -30 кГц.

Распыляемые керамические мишени получали методом статического формования на прессе ZD-40 при давлении 500 МПа; спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 на воздухе при температуре 1300°C в течение 1 часа. В качестве легирующей добавки с концентрацией 4% по массе применялся порошок ErF<sub>3</sub>.

Топография поверхности тонких пленок ZnO с легирующими добавками ErF<sub>3</sub> на кремниевой подложке КДБ-12 (100) исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Измерения вольт-амперных характеристик проводилось с использованием лабораторного стенда на основе измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре без освещения. Указанные характеристики регистрировались при изменении напряжения прямого и обратного смещения в диапазоне от  $-10$  до  $+10$  В.

Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне  $400$ - $4000$  см<sup>-1</sup>. В спектральном интервале  $200$ - $2550$  см<sup>-1</sup> спектры КРС регистрировались на спектрометре SpectroPro 500i. Комбинационное рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 532 нм, мощность на образце не превышала 25 мВт. Геометрия сбора рассеянного излучения – “обратное рассеяние”.

## Результаты и их обсуждение

Исследована микроструктура материала распыляемой керамической мишени ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>. Зерна материала мишени имели развитую поверхность. Установлено, что полученные пленки оксида цинка с легирующими добавками ErF<sub>3</sub>, осажденные на кремниевую подложку, имеют аморфную структуру. Методом атомно-силовой микроскопии выявлено, что пленка является мелкодисперсной, состоит преимущественно из мелких глобулярных частиц со средним размером 20,6 нм, при этом на поверхности наблюдается незначительное количество крупных частиц с латеральным размером 100-200 нм и высотой до 150 нм (рис. 1).

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO с добавкой ErF<sub>3</sub> в ближней ИК-области спектра от 1.2 до 3 мкм составляло величину 4.5 % (рис. 2а),

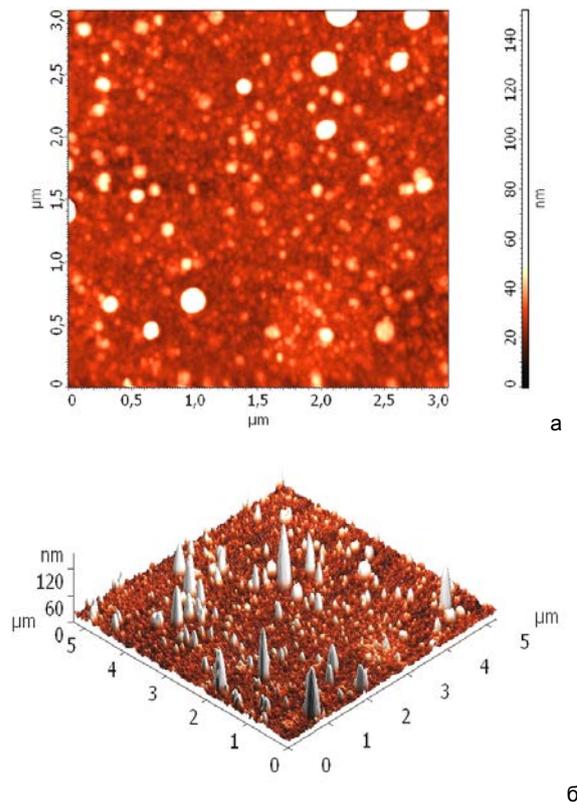


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности тонкой пленки ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>: а – область сканирования 3х3 мкм; б – область сканирования 3х3 мкм

примерно такая же величина пропускания сохранялась и в средней ИК-области спектра до 5 мкм (рис. 2б).

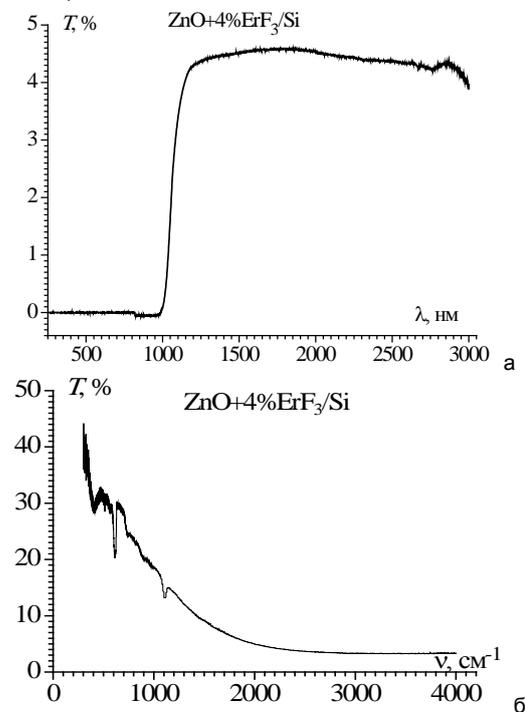


Рис. 2. Спектр пропускания тонкой пленки: а – в ближней ИК-области; б – в средней ИК-области спектра

Вольт-амперные характеристики, зарегистрированные при прямом и обратном смещении и представленные на рис. 3, типичны для структуры ZnO + ErF<sub>3</sub>/Si. Установлено, что как в отрицательной, так и в положительной области напряжений на вольт-амперной характеристике  $I \sim U^n$  наблюдаются два типичных участка с разными значениями  $n$ . В области малых напряжений до 0.5 В значение  $n = 1,8$ , что характерно для случая протекания тока, ограниченного пространственным зарядом. Такой режим устанавливается, когда пленка диэлектрика имеет достаточно малую толщину, и заряд инжектированных из металла электронов заполняет всю область полупроводника. При напряжениях более 0.5 В в структуре ZnO + ErF<sub>3</sub>/Si наблюдается омиическая проводимость.

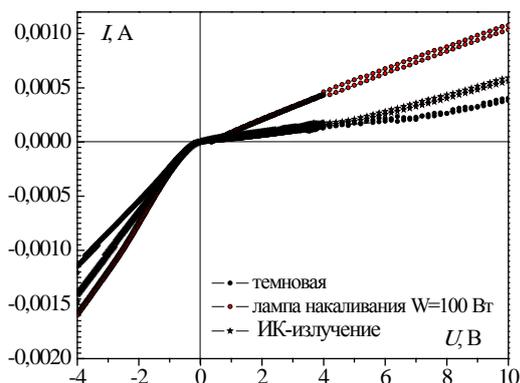


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика структуры ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>/Si

При освещении структуры ИК - источником света появляются два характерных участка на ВАХ: в области напряжений от 0 до 4 В наблюдается зависимость  $I \sim U^n$ , где  $n = 0.8$ . При напряжениях более 4 В наблюдается зависимость тока от напряжения  $I \sim A \cdot U^2 \exp(B/U)$  (где  $A, B$  - некоторые постоянные величины, учитывающие параметры структуры), характерная для туннелирования Фаулера-Норгейма [5].

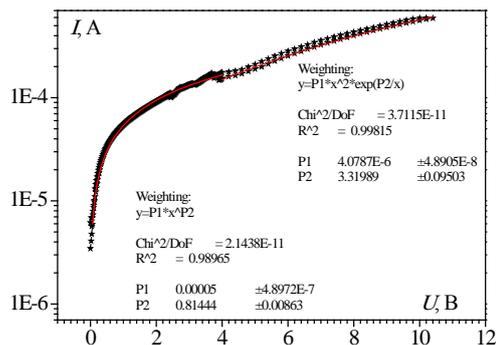


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика, наблюдаемая при освещении структуры со стороны пленки ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>/Si ИК-источником света

### Закключение

Методом импульсного высокочастотного лазерного осаждения керамических мишеней в вакууме получены тонкие пленки ZnO с легирующими добавками ErF<sub>3</sub> для сенсорных структур. Представлены результаты исследований микроструктуры распыляемых керамических мишеней стехиометрического состава, морфологии получаемых тонких пленок ZnO + 4% ErF<sub>3</sub>, их вольт-амперных характеристик, а также спектров пропускания и комбинационного рассеяния света. На основании выполненных исследований дан анализ свойств полученных тонких пленок и механизмов транспорта носителей заряда.

### Список литературы

1. Бузеева М.Э., Коваль В.М., Лазоренко В.И., Лашкарев Г.В., Карпина В.А., Храмовский В.Д. // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. 2005. № 3. С. 34-42.
2. Колешко В.М., Гулай А.В., Гулай В.А. // Электроника-инфо. 2010. № 2. С. 63-67.
3. Колешко В.М., Гулай А.В., Шевченко А.А., Кузнецова Т.А., Андреев М.А. // Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. 2011. Вып. 34. С. 106-111.
4. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. // Квант. электрон. 1990. Т. 17. № 11. С. 1480-1484.
5. Fu-Chien Chiu // Advances in Materials Science and Engineering. Vol. 2014. Article ID 578168. 18 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/578168>.

## OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE THIN FILMS DOPED WITH ERBIUM FLUORIDE ADDITIVES

A.N. Chumakov<sup>1</sup>, A.V. Gulay<sup>2</sup>, A.A. Shevchenok<sup>2, 3</sup>, L.V. Baran<sup>4</sup>, A.G. Karoza<sup>1</sup>, V.V. Malutina-Bronskaya<sup>5</sup>, V.A. Gulay<sup>2</sup>, N.A. Bosak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti ave, 220072 Minsk, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup>BNTU, 65 Nezavisimosti ave., 220013 Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Powder Metallurgy Institute, 41 Platonova str., 220005 Minsk, Belarus, alexshev56@mail.ru

<sup>4</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, baran@bsu.by

<sup>5</sup>GNPO Optika, optoelektronika i lazernaya tehnika, 68 Nezavisimosti ave., 220072 Minsk, Belarus

Thin films deposited on silicon substrate in vacuum by high-frequency ( $f \sim 20-30$  kHz) multipulse laser action on zinc oxide doped with erbium fluoride ceramics are investigated. The morphology of obtained films is studied using atomic force microscopy, the features of its transmission and Raman scattering spectra are revealed, the results of their electrophysical characteristics are presented.

## СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ AISiN ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ВОЗДУХЕ

В.И. Шиманский<sup>1)</sup>, Н.Т. Квасов<sup>1)</sup>, Т.А. Кузнецова<sup>2)</sup>, Н.А. Кананович<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, г. 220030 Минск, Беларусь, [shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь

В работе представлены результаты исследования изменения структурно-фазового состояния AISiN пленок после термического отжига при температурах 400 – 900 °С на воздухе. С помощью магнетронного распыления были сформированы покрытия AISiN с нанокристаллической (6 ат. % Si) и аморфной (30 ат. % Si) структурой. Отжиг нанокристаллических покрытий при температурах от 400 до 900 °С приводит к формированию оксида кремния SiO<sub>2</sub>, а при температуре 800 °С начинает формироваться оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае термического воздействия на AISiN пленки с аморфной структурой изменения их структурно-фазового состояния не выявлено. Формирование оксидных фаз в нанокристаллических покрытиях AISiN позволяет уменьшить их коэффициент трения от 0.5 – 0.6 до 0.2 – 0.3.

### Введение

Разработка технологических и научных основ создания наноструктурированных материалов является важной и актуальной задачей современного материаловедения. На сегодняшний день известно большое количество разнообразных наноархитектур, включая нанокристаллические, нанокпозиционные, многослойные материалы и др. Однако за счет избыточной поверхностной энергии на межфазных границах, такие структуры, как правило, находятся в неравновесном состоянии и протекание в них структурно-фазовых превращений при внешних воздействиях может существенно отличаться от соответствующих процессов в их объемных аналогах.

Особый интерес представляют наноструктурированные покрытия, функционирование которых предполагается при повышенных температурах в условиях открытой воздушной атмосферы. Такие условия работы будут непременно способствовать протеканию окислительных реакций и, как правило, к деградации их физико-механических свойств. Оптимальными с точки зрения термической стабильности структур являются материалы на основе алюминия [1-2].

В данной работе рассматривается влияние структурного состояния тонкопленочных покрытий AISiN, достигаемого за счет изменения соотношения компонент в покрытии [3], на стабильность структурно-фазового состояния и трибологических свойств при их термическом отжиге в воздушной атмосфере при температурах 400 – 900 °С.

### Методика эксперимента

Покрытия AISiN были сформированы на подложках монокристаллического кремния с преимущественной ориентацией (100) с помощью реактивного магнетронного распыления алюминиевой и кремниевой мишеней в плазме Ar+N<sub>2</sub>. За счет изменения мощности на соответствующих мишенях при распылении варьировалось соотношение Al и Si в покрытиях. Толщина покрытий, определенная по поперечным сколам образцов, составляет около 300 нм.

Сформированные покрытия подвергались термическому отжигу в муфельной печи при температурах 400 – 900 °С в течение 1 часа.

Элементный состав покрытий определялся на основе рентгеноспектрального микроанализа с помощью микроанализатора Oxford, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO1455VP. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в параллельных пучках геометрии  $\theta$ - $2\theta$  в медном излучении ( $\lambda=0.154178$  нм).

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 2 мм/с, нагрузка на индентор 0.2 Н, суммарный путь трения, проходимый индентором за время испытаний, составлял 10 м. Испытания проводились при комнатной температуре при относительной влажности воздуха 40-50 %. Анализ треков износа проводился с использованием оптической микроскопии.

### Результаты и их обсуждение

В результате совместного магнетронного распыления алюминиевой и кремниевой мишеней были сформированы покрытия AISiN, концентрация кремния в которых составляла 6 и 30 ат. %. Согласно проведенным ранее исследованиям покрытия AISiN при концентрации кремния 6 ат. % характеризуются композиционной микроструктурой, в которой имеются кристаллиты гексагонального нитрида алюминия AlN, а кремний ввиду его малой растворимости в решетке нитрида алюминия преимущественно сегрегирует на межзеренных границах [4]. При увеличении концентрации кремния до 30 ат. % происходит формирование покрытий с аморфной структурой, образованной за счет ограничения роста кристаллитов нитрида алюминия атомами кремния.

Анализ фазового состава (рис. 1) покрытий AISiN при концентрации кремния 6 ат. % после термического отжига показал формирование оксида кремния SiO<sub>2</sub>, образование которого начинается при температуре отжига 400 °С. Следует ожидать, что основным механизмом насыщения покрытия кислородом в процессе отжига является его диффузионное проникновение. Ввиду того, что при температуре 400 °С диффузионные про-

цессы протекают еще недостаточно интенсивно, то, по-видимому, рост оксида кремния происходит не на кремниевой подложке, что требовало диффузионного проникновения кислорода через всю толщину покрытия, а с участием атомов кремния, присутствующих в самом покрытии. При температуре отжига 800 °С обнаружено формирование оксида алюминия  $Al_2O_3$ , о чем свидетельствует слабый дифракционный максимум при угле дифракции  $2\theta=23$  градуса. При этом следует отметить стабильность фазы нитрида алюминия в использованном диапазоне температур отжига.

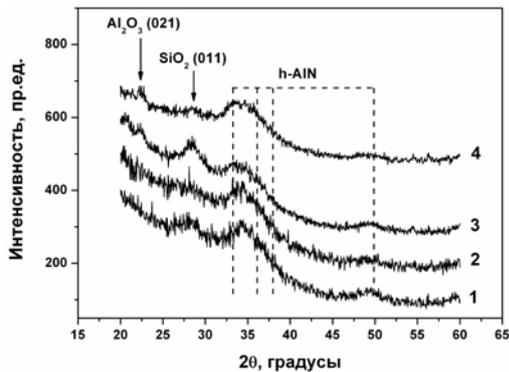


Рис. 1. Участки рентгенограмм покрытий AlSiN при концентрации кремния 6 ат. % после термического отжига при температуре 400 °С (1), 600 °С (2), 800 °С (3) и 900 °С (4)

При термическом отжиге покрытий AlSiN при 30 ат. % кремния образования оксидных фаз не обнаружено (рис. 2). По-видимому, разупорядоченная аморфная структура пленок способствует более интенсивной миграции атомов кислорода по всему объему покрытия. Это подтверждается результатами элементного состава покрытий после термического отжига, представленными в таблице 1 и на рисунке 3. Действительно, при отжиге покрытий с нанокристаллической структурой (6 ат. % Si) концентрация кислорода увеличивается от 2 до 8 ат. % при повышении температуры отжига от 400 до 900 °С. Однако в случае отжига покрытий с аморфной структурой (30 ат. % Si) концентрация кислорода увеличивается от 8 до 29 ат. %. Причем более интенсивное повышение содержания кислорода в аморфных пленках наблюдается при увеличении температуры от 800 до 900 °С, что, по-видимому, объясняется повышенной миграцией атомов кислорода в покрытие. Более того, в нанокристаллических покрытиях сформированные оксидные слои кремния  $SiO_2$  и алюминия  $Al_2O_3$  (при повышенных температурах) могут выступать в качестве барьерных слоев, препятствующих дальнейшему проникновению кислорода.

Результаты трибологических испытаний покрытий показали, что как температура термического отжига, так и структура самих покрытий оказывают существенное влияние на величину коэффициента трения поверхности пленок, и как результат, их износостойкость. Так, в случае нанокристаллической структуры покрытий AlSiN коэффициент трения составляет 0,5 – 0,6 как в исходном состоянии, так и после термического

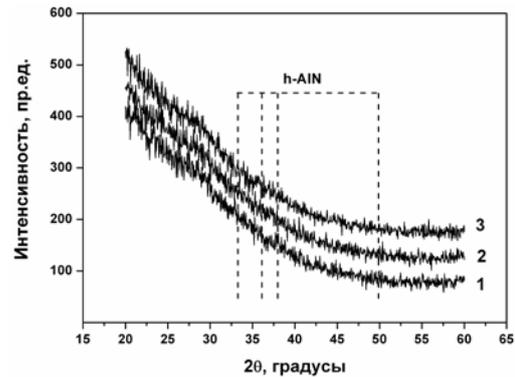


Рис. 2. Участки рентгенограмм покрытий AlSiN при концентрации кремния 30 ат. % после термического отжига при температуре 400 °С (1), 600 °С (2) и 800 °С

Таблица 1. Элементный состав покрытий AlSiN после термического отжига

$C_{Si}$	T, °C	Концентрация, ат. %			
		N	Si	Al	O
6 ат. %	400	51	21	26	2
	600	51	22	25	2
	800	50	22	25	3
	900	45	21	25	8
31 ат. %	400	49	32	12	8
	600	48	31	12	9
	800	39	30	12	18
	900	30	30	11	29

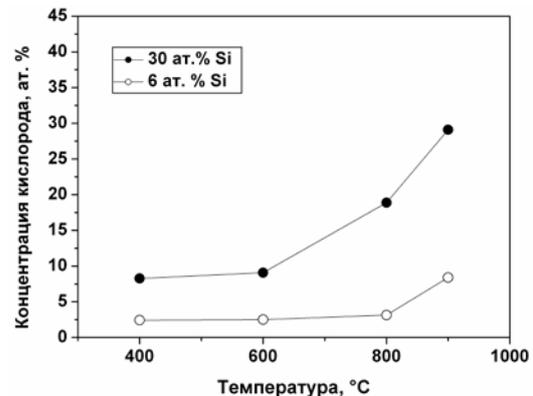


Рис. 3. Зависимость концентрации кислорода в AlSiN пленках от температуры отжига

воздействия при температурах до 800 °С (рис. 4). Стоит, однако, заметить, что при температуре отжига 800 °С происходит незначительное увеличение пути приработки на начальном этапе испытаний (до 3 м), на котором коэффициент трения монотонно повышается от 0,1 до 0,5. В случае термического воздействия при температуре 900 °С коэффициент трения на всем пути проведения испытаний составляет 0,2-0,3. Повышение износостойкости, связанное с увеличением пути приработки и снижением коэффициента трения покрытий AlSiN после отжига при температурах 800 – 900 °С коррелирует с формированием оксида алюминия  $Al_2O_3$  (рис. 1).

Проведение трибологических испытаний покрытий AlSiN с аморфной структурой (30 ат. % Si) не позволило выявить существенного изменения коэффициента трения в результате термического

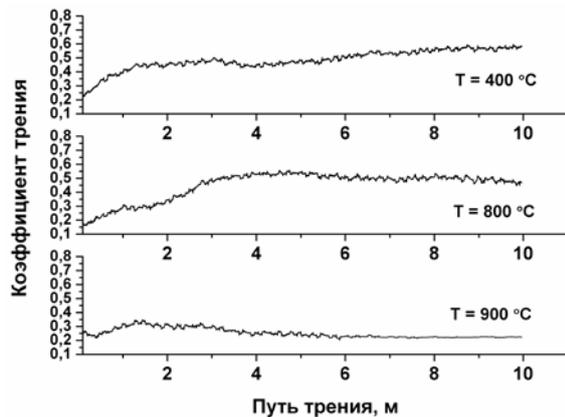


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения покрытий AlSiN при 6 ат. % Si

отжига при температурах 400 – 900°C. Действительно, во всем температурном интервале отжига коэффициент трения данных покрытий составляет 0.20 – 0.25 (рис. 5). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, отжиг покрытий с аморфной структурой не приводит к изменению их фазового состояния (отсутствие кристаллизации фаз из аморфной фазы и формирования оксидных соединений), что и позволяет стабилизировать коэффициент трения при термическом отжиге.

Анализ оптических изображений треков износа позволил установить, что основным механизмом износа AlSiN пленок является абразивный износ. Ввиду этого более высокое значение коэффициента трения для покрытий с нанокристаллической структурой (6 ат. % Si) может быть обусловлено «вырыванием» из матрицы более твердых частиц нитрида алюминия AlN, которые повышают интенсивность износа покрытий.

### Заключение

Методом реактивного магнетронного распыления получены покрытия AlSiN с нанокристаллической (6 ат. % Si) и аморфной (30 ат.% Si) структу-

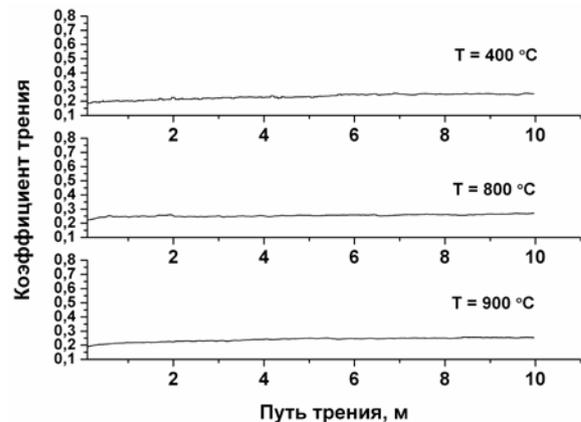


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения покрытий AlSiN при 30 ат. % Si

рой, которые подвергались термическому отжигу на воздухе при температурах 400 – 900°C.

Установлено, что в случае нанокристаллической структуры покрытий в процессе отжига происходит формирование оксидных соединений SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как структурно-фазовое состояние покрытий с аморфной структурой не изменяется. Проведенные трибологические испытания показали снижение коэффициента трения нанокристаллических покрытий от 0.5 – 0.6 до 0.2 – 0.3 при повышении температуры отжига от 400 до 900°C.

### Список литературы

1. McIntyre D. et al. // Journal of Applied Physics. 1990. Vol. 67. P. 1542-1553.
2. Kutschej K. et al. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 2358-2365.
3. Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485-3493.
4. Shymanski V.I. et al. // Conference Proceedings: European Nuclear Conference (ENC-2016), Warsaw, Poland, 9 -13 October, 2016. P. 426-431.

## STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF AlSiN COATINGS AFTER AIR ANNEALING

V.I. Shymanski<sup>1</sup>), V.V. Uglov<sup>1</sup>), N.T. Kvasov<sup>1</sup>), T.A. Kuznetsova<sup>2</sup>), N.A. Kananovich<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

<sup>2</sup>)A.V. Luikov institute of Heat and Mass Transfer of National Academy of Science of Belarus, 15 P. Brovki str., 220072 Minsk, Belarus

The results of structure and phase composition changes in the AlSiN coatings after air annealing at 400 – 900°C are presented. The AlSiN coatings were formed by magnetron sputtering with nanocrystalline (6 at. % Si) and amorphous (30 at. % Si) structures. Air annealing of the nanocrystalline AlSiN coatings at the temperatures of 400 – 900°C results in SiO<sub>2</sub> oxide formation and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide growth at 800°C. The thermal influence on the amorphous AlSiN films does not change its phase composition. The oxide phases formation provides the friction coefficient decrease from 0.5 – 0.6 to 0.2 – 0.3.

## MODERN X-RAY SOURCES: FROM BASICS TO DATA ANALYSIS

O.M. Yefanov

Center of Free Electron Lasers, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany,  
oleksandr.yefanov@desy.de

The range of applications covered by modern x-ray facilities stretches from atomic physics to biological processes. The mostly used techniques are: diffraction/scattering, spectroscopy and imaging/microscopy. We proposed to use additional scattered intensity between Bragg peaks, to improve the resolution of reconstructed structure and, in future, to develop a new method of ab initio structure determination that can solve the phase problem of classical structure determination.

### FELs and 3<sup>rd</sup> generation synchrotrons

Modern x-ray sources, such as Free Electron Lasers (FELs) and synchrotrons, are widely used for material and life sciences applications.

3<sup>rd</sup> generation synchrotrons (in fact storage rings) are being built around the Globe during last 20 years and provide big variety of end station for different techniques that require x-ray beams of high brilliance and in the range of energies from 100s eV to 100s keV. New generation of synchrotrons, like MAX IV and NSLS 2, sometimes referred as 3.5<sup>th</sup> generation, are being currently commissioned.

X-ray Free Electron Lasers (XFELs) are relatively new facilities that utilize similar principles for generating x-rays as 3<sup>rd</sup> generation storage rings, but with small modification – without a ring. Such device consists of linear accelerator of electrons (Figure 1) and undulator system to generate photons. In this way it is possible to avoid spreading of electron bunches (mostly horizontally) that is typical for synchrotrons. This leads to much higher transverse coherence of XFELs. Also undulator system works in saturation mode and energy of electrons bunches is higher, therefore peak brilliance of XFELs is several orders of magnitude higher than at synchrotrons. One more unique feature of XFELs is the photon pulse length which is of the order of 1-100fs. This allows performing time-dependent measurements at a scale not available at any other x-ray (or electron and neutron) generation facility.



Fig. 1. 2.1km of accelerator modules in the tunnel of European XFEL (Hamburg)

Even though peak beam parameters are much better at XFELs there is one huge disadvantage of these facilities originating from its linear design – maximum number of experiments that can be done simultaneously is 1 or 2. With new multiplexing technique this parameter can be increased to about

5-6. At the same time this parameter for a synchrotron is usually of the order of 50.

### Beam manipulations

For most of experiments a monochromatic x-ray beam is being used. Design of monochromators didn't change much during last 100 years – one or usually several perfect crystals (mostly silicon) are used. For soft x-rays gratings are utilized.

While experiments performed with monochromatic beam are easier to interpret, more and more development is carried out in the field of application of pink beam – the beam generated by undulator that has typically about 5% bandwidth. This allows to increase the flux by 3 orders of magnitude and therefore makes it possible to use native picosecond structure of electron bunches that are typically used in modern storage rings. One such bunch can produce up to 1e8 pink photons, that is enough for many experiments and allows time resolved measurements at picosecond scale. Of course such experiments require more sophisticated data analysis procedures that are being developed.

While monochromators didn't change much, focusing optics was greatly improved during last 20 years. KB mirrors, 1D and 2D CRL lenses and zone plates are widely used at all modern facilities to make a beam of down to 50nm. New lenses based on Laue diffraction are being developed and can produce 5nm spot.

### Detectors

One of the most important parts of any experiments with x-rays is detection of scattered photons. For this purpose 2D detectors are usually used. In former times CCD-based detectors were widely spread, while now more and more facilities are being equipped with so called pixel detectors. In this type of detectors signal from each pixel is read individually and this allows to greatly improve the speed of the detection.

High speed of detection as well as wide dynamical range and single photon sensitivity are desired for most x-ray experiments. With very intense beam, available at modern x-ray sources, many measurements can be done in fraction of a second. Even protein crystals usually produce enough diffracted photons in milliseconds at 3<sup>rd</sup> generation synchrotrons. And those crystals survive just a couple of minutes, therefore high speed of the detectors is highly demanded. At the same time measuring of weak signals requires noise-free detectors with single photon sensitivity. And wide dynamical range allows to measure signals with very

different intensity, like Bragg peaks together with diffuse scattering. Also it is needed to compensate the fact that diffracted intensity in most cases rapidly decreasing with increasing of scattering angle. Modern counting detectors, that simply count photons incident at each pixel with very high (several MHz) rate, such as Pilatus, Eiger, MediPix-based satisfy all these parameters for measurements at synchrotrons.

Some scientific applications also require energy sensitivity or small pixel size. Special detectors are usually designed to meet these requirements.

FELs cannot use modern counting detectors developed for synchrotrons because pulse length is just 10s of femtoseconds and it is currently impossible to count photons in such small time period. Instead separate branch of integrating detectors is developed and used (different CCDs like mpCCD, pnCCD, pixel detectors like CS-PAD, AGIPD, JounGFrau, ePix, etc.). These detectors just integrate the charge produced by the scattered photons, thus allowing to measure very short pulses.

The cost of modern detectors is high (from \$100k to \$10M), but many experiments are simply not possible without such detectors.

### Data collection and processing

High rate of data collection requires new strategies for data processing and storing. Most facilities already faced the difficulties arising from usage of new fast detectors. Quite often the whole data transfer and storage system has to be re-designed. Just some numbers to understand the scale of the problem. Pilatus 6M detector at full speed (25Hz) will produce at least 150MB/sec (0.5TB/hour) of 4 times compressed (!) data per hour. Therefore 1Gbit network connection is already not enough and in 5 days user can collect 60Tb of data. At LCLS with CS-PAD detector current experiments often produce 100TB of data during a standard 2.5 full days beamtime. And this will only get worse – for example Eiger detector (1Mp, 3kHz) can produce 20 times more data then Pilatus 6M (3GB/sec) and new FEL detectors like AGIPD and ePix can fill hard drives even faster.

With such high speed and huge data volume manual data processing is not feasible anymore. Therefore both online and offline data processing has to be automated. First of all some “on-the-fly” (online) data analysis has to be done during the measurements to understand if the experiment is going well. It is difficult to overestimate the usefulness of such analysis – a lot of experiments failed completely without proper online feedback. And one has to remember – beamtime at an FEL is precious and if the experiment fails, there is only a small probability to get a new beamtime and even if you’re lucky the new beamtime can be allocated not earlier then in one year. For FELs several packages like OnDa, Cass, Hummingbird, etc. were developed by different groups. When some technique is well established, some features of community

development software became a part of facility provided pipeline.

Collected data has to be either processed onsite via remote access or transferred for further processing. For onsite analysis the facility has to take responsibility to provide users enough computational power and space and fast remote access. From the other hand huge data volumes makes the task of data transfer rather complicated – system like Globus Online are used to speed up the process. And also a user has to have enough computing power and storage.

Next step is offline data processing. For different well established tasks, like classical protein crystallography, there are already quite a lot of tools that do processing (or some parts of processing) rather efficiently and quite often almost automatic. Commercial and open source packages exist for such tasks. But for all non-standard experiment all data processing has to be done by the user. And once again: manual processing of such amount of data is often rather bad idea. So highly parallelized software, sometimes even special hardware (for example supporting CUDA or PhysX), have to be used.

### Scientific applications

Our group is mostly interested in development of new methods for structure determination [1-4]. Recently we have a lot of progress in developing new strategies to get more information from analysis of diffraction data. Classical structure analysis uses crystals and analyzes diffracted Bragg peaks intensities to solve the structure [5]. We proposed to use additional scattered intensity, like shown at Figure 2, to improve the resolution of reconstructed structure [6] and, in future, to develop a new method of ab initio structure determination that can solve the phase problem of classical structure determination.

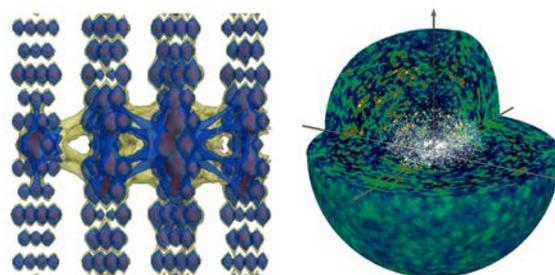


Fig. 2. 3D reciprocal space of: Left: Photosystem I crystals showing both Bragg peaks (red) and truncation rods between peaks (blue and yellow). Right: Photosystem II crystals, Bragg peaks (white) and continuous scattering

### References

1. Chapman H.N. // Nature. 2007. 448 (7154), P. 666-671.
2. Chapman H.N. // Science. 2008. 321 (5887). P. 352-353
3. Chapman H.N. // Nature. 2010. 467 (7314), P. 409-410.
4. Chapman H.N., et al. // Nature. 2011. V. 470. P. 73-77.
5. Yefanov O., et al. // Phil. Trans. B. 2014. V. 369. P. 20130333.
6. Ayyer K., Yefanov O., et al. // Nature. 2016. V. 530. P. 202-206.

## ОСАЖДЕНИЕ В СВЧ-ПЛАЗМЕ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЗЦАХ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА

Е.Е. Ашкинази<sup>1)</sup>, П.А. Цыганков<sup>1, 2)</sup>, В.С. Седов<sup>1)</sup>, Д.В. Виноградов<sup>1, 2)</sup>,  
М.В. Козлова<sup>4)</sup>, А.Ф. Попович<sup>1, 3)</sup>, В.А. Дравин<sup>5)</sup>, В.Г. Ральченко<sup>1, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, jane50@list.ru

<sup>2)</sup>Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,  
2-я Бауманская ул. 5/1, 105005 Москва, Россия, vdv2010@bk.ru

<sup>3)</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, alex-khomich@mail.ru

<sup>4)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>5)</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский проспект 53, 117924 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

<sup>6)</sup>Харбинский технологический институт, Харбин, Китай, vg\_ralchenko@mail.ru

Осаждением в сверхвысокочастотной плазме из смесей метан-водород и метан-водород-азот получены одно- и многослойные микро- и нанокристаллические алмазные покрытия (АП) на резцах из твердого сплава ВК6. Для улучшения адгезии и блокирования диффузии кобальта из подложки при осаждении применялись многослойные и градиентные буферные слои из вольфрама и тяжелых металлов, осажденные в СВЧ плазме слои карбида кремния, а также имплантация ионов титана. По результатам испытаний механических и теплофизических свойств АП на ВК6 определены оптимальные технологические режимы модификации свойств подложки и осаждения АП.

### Введение

Осажденные из газовой фазы алмазы и алмазные покрытия (АП) перспективны для использования в оптоэлектронике, квантовой и СВЧ электронике [1], а также для применения в качестве сверхтвердого режущего инструмента с острой кромкой, низкой шероховатостью и высокой абразивной стойкостью и способных к высокоточной механической обработке [2-3] деталей и конструкций из металломатричных и углепластиковых композитов для нужд атомной, аэрокосмической и оборонной промышленности. В настоящее время самым эффективным методом получения АП высокого качества является осаждение в СВЧ плазме, когда смесь газов ионизируется и возбуждается в СВЧ плазменном реакторе. Изменяя конфигурацию СВЧ реактора, мощность, соотношение и давление газовых смесей в микроволновой системе можно в широких пределах управлять температурой подложки, размером зерна и структурой АП, задавая морфологию, твердость и фрикционные свойства АП. При осаждении АП в СВЧ плазмохимическом реакторе на «открытом подложкодержателе» [4] в результате краевого эффекта может происходить возмущение электрического СВЧ поля с концентрацией плазмы на выступающих частях контура, что приводит к латеральной неоднородности температуры у поверхности подложки, ускорением роста групп зерен на более нагретых участках, нарушениям равномерности толщины и структуры АП, а также к локальному перегреву краев подложки, приводящему к отслаиванию пленки из-за резкого снижения адгезии. Цель работы – отработка технологии осаждения АП адгезионно-прочных однородных АП на подложках WC+Co 6% (ВК6) с оптимальными режущими свойствами.

### Результаты и их обсуждение

Образцы одно- и многослойных микро- и нанокристаллических АП на подложках из промышленного карбида вольфрама, содержащего около 6 вес.% кобальта - WC+Co 6% (ВК6) были получены методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в плазмохимическом СВЧ-реакторе ARDIS-100 (рис. 1), разработанном в Институте общей физики РАН совместно с ООО «Оптосистемы» (<http://www.cvd-diamond.ru/>), в смесях метан-водород-азот.



Рис. 1. Плазмохимические СВЧ-реакторы ARDIS-100 производства ООО «Оптосистемы»

Адгезия АП критически влияет на стойкость алмазного инструмента при промышленном применении и является одной из ключевых проблем при осаждении АП на подложки из твердого сплава ВК-6. Адгезия ухудшается в результате каталитического действия кобальта, способствующего образованию  $sp^2$ -углерода вместо алмаза, причем актуально нахождение кобальта, как на ростовой поверхности АП, так и в газовой фазе, а

также диффузия его из подложки в процессе ХОГФ. Для снижения нежелательного воздействия кобальта на процессы зародышеобразования и осаждения АП применялась предобработка ВК6 подложки путем избирательного травления субзерен карбида вольфрама и кобальтовой связи по границам макрозерен реагентом Мураками и последующим травлением кислотой Каро [5]. Блокирование диффузии кобальта из ВК6 подложки при осаждении АП обеспечивалось за счет использования оригинальной технологии двухступенчатого нанесения в магнетронном разряде вольфрама с оптимальной толщиной 600 нм [4, 6], а также изготовлением многослойных покрытий из вольфрама с чередующимися подслоями тяжелых цветных металлов, нанесенных с использованием магнетрона и ионно-лучевого распыления. На серии образцов АП на начальном этапе осаждения в СВЧ плазме производилось добавление в газовую среду силана  $\text{SiH}_4$ . Кремний образует соединения с кобальтом, что, как показали наши исследования, обеспечивает синергетический эффект с точки зрения блокирования диффузии кобальта, упрочнения структуры АП и снижения механических напряжений на интерфейсе.

Также для повышения адгезии осаждаемых далее буферных и алмазных слоев на подложках из ВК6 использовалась имплантация ионов титана. Выбор титана для имплантации обусловлен его способностью к образованию карбидов, которые содействуют процессам нуклеации АП, так и активным взаимодействием с кобальтом, что препятствует диффузии кобальта из глубины подложки. Имплантация ионов  $\text{Ti}^{48}$  выполнялась с энергией 140 кэВ в подложку после ее травления и нанесения вольфрамового подслоя, при этом толщина модифицированного слоя составляла 0,08 мкм. Имплантация проводилась на ускорителе тяжелых ионов "High Voltage Engineering Eurora" с флюенсами от  $1.7$  до  $6.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Синтез АП проводили при условиях: СВЧ мощность 2.5-2.9 кВт, температура подложки 700-900°C, давление в камере 9.3-10.6 кПа. Температуру осаждения образцов измеряли сквозь плазму двухлучевым пирометром Mikron M770 и через щель, прорезанную в стенке подложкодержателя, избегая засветки от разряда плазмы, двухцветным пирометром Williamson 81-35-C. С использованием специальной оснастки подложкодержателя минимизированы эффекты возмущения плазмы, что позволило впервые реализовать в плазменном СВЧ-реакторе метод группового роста АП на низкоаспектных пластинах ВК6 произвольной формы [6]. Выполнено моделирование процесса ХОГФ на разновысоких подложках из ВК6 цилиндрической формы диаметром  $d=10$  мм и аспектные отношениями  $h/d$  от 0.25 до 0.55. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) микрокристаллические АП состояли из зерен размером 1-2 мкм, преимущественная ориентация зерен – (111) (рис. 2). Нанокристаллические АП преимущественно состояли из случайно ориентированных зерен размером не более 500 нм (рис. 2а).

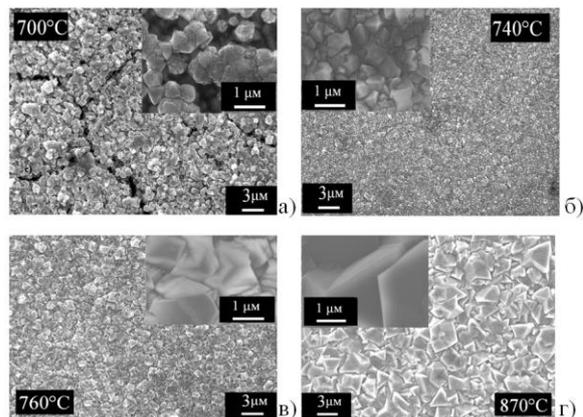


Рис. 2. РЭМ изображения АП, осажденных при различных температурах и соотношениях высот подложек и плазмообразующей поверхности:  $\Delta h = -1$  мм и  $T = 700^\circ\text{C}$  (а),  $\Delta h = 0$  мм и  $T = 740^\circ\text{C}$  (б),  $\Delta h = 1$  мм и  $T = 760^\circ\text{C}$  (с) и  $\Delta h = 2$  мм и  $T = 870^\circ\text{C}$  (г)

Устранение прямого нагрева высокоаспектных подложек в СВЧ плазменном реакторе с переходом к косвенному, с использованием закрытого подложкодержателя [4], показало резкое снижение краевого эффекта и обеспечило защиту от перегрева кромок подложек, что обеспечило однородную морфологию, как в центре, так и на периферии. Установлено, что от расстояния  $\Delta h$  между поверхностью подложкодержателя и подложки сильно зависит температура осаждения АП, влияющая на скорость роста алмаза и размер зерна поликристаллической плёнки. Установлен диапазон температур для СВЧ реактора «ARDIS-100», на мощности 2.9 кВт с разбросом в 20 °С, позволяющий осаждать АП на резцы из ВК6 с аспектным соотношением 0.45 и расстоянии  $0 \leq \Delta h \leq 1$  мм, с разбросом шероховатости алмазной плёнки  $R_a$  в центре, на периферии и между ними, не выше  $\pm 10\%$ . Показано, что оперативное изменение расстояния  $\Delta h$  между подложкой и подложкодержателем в процессе синтеза в СВЧ плазме является простым и эффективным методом регулирования температуры поверхности роста и управления структурой поликристаллических АП.

В СВЧ плазме осаждены несколько серий градиентных (с вариацией размера зерна внутри одного слоя), двух- и четырехслойных микро/нанокристаллических АП толщиной от 3 до 13 мкм. Управление структурой слоев АП производилось добавлением в СВЧ-реактор азота, вызывающего уменьшение размера алмазных кристаллитов [7]. Применение двухслойных АП существенно улучшает рабочие характеристики режущего инструмента. Верхний слой в таких АП во всех опытах был нанокристаллическим, что обеспечивает низкие значения шероховатости и коэффициента трения, а также высокую прочность на изгиб. Нижний слой обычно осаждают в режиме роста микрокристаллического алмаза. Такие слои обладают лучшей адгезией к ВК6 подложке в сочетании с высокой твердостью и упругостью. Двухслойные АП по сравнению с однослойными имеют более высокую теплопровод-

ность и повышенную устойчивость к процессам трещинообразования. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы профили изменения структуры АП в зависимости от параметров осаждения, получены данные о степени структурной перестройки АП при различных условиях трибологического контакта [7]. Определены толщин и структурные характеристики нано- и микрокристаллических слоев в АП, обеспечивающие оптимальное соотношение шероховатости и износостойкости верхнего нанокристаллического слоя АП.

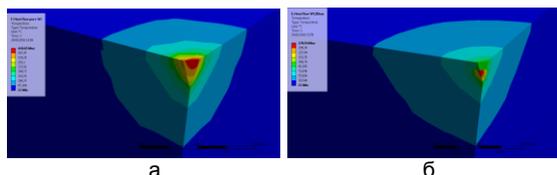


Рис. 3. Моделирование теплового поля резцов из ВК6 (а) и ВК6 с АП (б) при нагрузке 250 Вт, выработка резца 0.25 мм (по вертикали). За счет применения АП температура в области кромки снижается с 340 до 80°C. Нижняя сторона резца имеет температуру 22°C

На сменных твердосплавных пластинах корпусного осевого инструмента и на осевом инструменте сложной формы получены результаты тестирования механических и трибологических характеристик методами индентирования, измерительного царапания (скратч-тестирования) и скольжения, абразивного износа и адгезионной/когезионной прочности АП. Измерены *in-situ* температуры на передней поверхности резца в процессе резания силумина А390 и построены картины тепловых полей в области вершины резца при различных параметрах АП (рис. 3).

## Заключение

Осаждением в микроволновой плазме из смесей метан-водород-азот получены сверхтвердые одно- и многослойные микро- и нанокристаллические АП на резцах из твердого сплава ВК6, реализован режим группового роста АП на низкоаспектных металлических подложках. Для улучшения адгезии и блокирования диффузии кобальта из твердого сплава использованы барьерные слои из вольфрама, W/Cu, осажденные в СВЧ-плазме слои SiC, а также имплантация ионов Ti. Показано, что добавление азота в газовую фазу позволяет осаждать из СВЧ-плазмы твердые, гладкие и износостойкие двухслойные микро/нанокристаллические АП, изменение структуры которых можно проследить по спектрам КР. Результаты испытаний на адгезию, микротвердость, износостойкость и коэффициент трения скольжения позволили оптимизировать режимы преобработки химическим травлением, технологии изготовления барьерных слоев и режимов осаждения АП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00279).

## Список литературы

1. Ральченко В., Конов В. // Электроника: Наука, технологии, бизнес. 2007. № 4. С. 58-67.
2. Dumpala R., Chandran M., Rao M.S.R. // JOM. 2015. P. 1565-1577.
3. Sun F., Ma Y., Shen B., Zhang Z., Chen M. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 276-279.
4. Ashkhihaz E.E., Sedov V.S., Sovyk D.N., Khomich A.A., et al. // Diamond and Related Materials. 2017. V. 75. P. 169-175.
5. Polini R. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 4-13.
6. Ашкинази Е. Е., Седов В. С., Петржик М.И., Со-вык Д.Н. и др. // Трение и износ. 2017. Т. 38. С. 158-165.
7. Хомич А.А., Ашкинази Е.Е., Ральченко В.Г., Се-дов В.С. и др. // ЖПС. 2017. Т. 84. С. 295-302.

## MICROWAVE PLASMA CVD DEPOSITION OF MICRO- AND NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS ON HARD ALLOY SUBSTRATES

E.E. Ashkinazi<sup>1)</sup>, P.A. Tsygankov<sup>1,2)</sup>, V.S. Sedov<sup>1)</sup>, D.V. Vinogradov<sup>1,2)</sup>, M.V. Kozlova<sup>4)</sup>,  
A.F. Popovich<sup>1,3)</sup>, V.A. Dravin<sup>5)</sup>, V.G. Ralchenko<sup>1,6)</sup>

<sup>1)</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, jane50@list.ru

<sup>2)</sup>Bauman Moscow State Technical University, 5 2nd Bauman str., 105005 Moscow, Russia, vdv2010@bk.ru

<sup>3)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,  
1 pl. Vvedenskogo, 141190 Fryazino, Russia, alex-khomich@mail.ru

<sup>4)</sup>Moscow State University, 1 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>5)</sup>Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii ave., 117924 Moscow, Russia, roma@lebedev.ru

<sup>6)</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China, vg\_ralchenko@mail.ru

Single- and multilayered micro- and nanocrystalline diamond coatings (DC) were deposited in microwave plasma from mixtures of methane-hydrogen and methane-hydrogen-nitrogen on WC-6%Co substrates. To improve adhesion and block the diffusion of cobalt from the substrate, multilayer and gradient buffer layers from tungsten and heavy metals, deposited in microwave plasma silicon carbide layers, and implantation of titanium ions were used. The optimal technological regimes for modifying substrate properties and deposition of DC are determined based on the results of tests of mechanical and thermophysical properties of DC on WC-6%Co substrates.

## ОСОБЕННОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОМ Si ПРИ ДИФфуЗИИ ФОСФОРА

А.Е. Беляев<sup>1)</sup>, Н.С. Болтовец<sup>2)</sup>, Р.В. Конакова<sup>1)</sup>, В.П. Кладько<sup>1)</sup>, О.И. Любченко<sup>1)</sup>,  
А.В. Саченко<sup>1)</sup>, Н.В. Сафрюк<sup>1)</sup>, В.В. Шинкаренко<sup>1)</sup>, В.А. Солодуха<sup>3)</sup>,  
В.А. Пилипенко<sup>3)</sup>, А.А. Ходин<sup>4)</sup>, П.Н. Романец<sup>1)</sup>, Я.Я. Кудрик<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев, Украина, kopaikova@isp.kiev.ua

<sup>2)</sup>ГП НИИ "Орион", Киев, Украина

<sup>3)</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
ул. Казинца И.П. 121А, 220108 Минск, Беларусь, office@bms.by

<sup>4)</sup>ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника" НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь, alexhodin@msn.com

С помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей изучены структурные дефекты, возникающие в сильнолегированном кремнии при диффузии фосфора при  $T = 900-970$  °С. Установлено, что в процессе диффузии при  $T = 900-970$  °С в Si формируются дефекты вакансионного и межузельного типов.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины (заявка №23852 конкурса Ф73) и БРФФИ Беларуси (проект №Ф16К-092).

### Введение

Для создания низкоомных омических контактов к полупроводниковым приборам независимо от уровня легирования до сих пор считается наиболее эффективным метод получения ступеньки легирования, когда в приконтактной области полупроводника создается тонкий слой сильно легированного полупроводника, обеспечивающий туннельное прохождение тока через контакт металл-полупроводник [1]. Такая ступенька создается методами диффузии или ионного легирования [2, 3]. Однако при анализе таких "ступенек" не рассматривались процессы микродефектообразования и их влияние на механизм токопереноса [4].

Известно, что при диффузии фосфора в Si в последнем возникают механические напряжения, релаксация которых приводит к появлению структурных дефектов, в том числе дислокаций. Для возникновения дислокаций в Si нужна концентрация механических напряжений больше  $4 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup> [5]. При создании омических контактов к n-Si используют диффузию фосфора и силицидную металлизацию (например, Pd<sub>2</sub>Si, TiSi), при вжигании контактов в последних возникают механические напряжения  $\sim 10^9$  дин/см<sup>2</sup> [6]. Дислокации, как известно, оказывают сильное влияние на механизмы формирования омических контактов и токоперенос в них [7]. Поэтому знание дефектного состава полупроводника непосредственно под контактом представляет научный и практический интерес.

### Эксперимент

В данной работе ступенька легирования получается методом диффузии фосфора в кремниевую n<sup>+</sup> пластину. Глубина диффузионного слоя составляла 0.5 мкм. Диффузия осуществлялась при  $T = 900, 925, 950$  и  $970$  °С в n<sup>+</sup>-пластину с легированием  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, плотностью дислокаций  $\sim 10^5$  см<sup>-2</sup>.

$$\frac{q_x}{2\pi} = \frac{1}{\lambda} (\cos \omega - \cos(2\omega' - \omega)) \Rightarrow q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \omega - \cos(2\omega' - \omega))$$

Структурное совершенство образцов исследовалось методом высокоразрешающей рентгеновской дифракции на дифрактометре Panalytical X'Pert PRO MRD [4].

### Экспериментальные результаты

Для определения дефектного состояния образцов были построены  $\omega$ -сканы симметричного рефлекса 111. Из рис. 1 видно, что после диффузии при 900 С полуширина кривой увеличивается, и также растут диффузные хвосты с обеих сторон кривой. С повышением температуры диффузии до 925°С наблюдается спад диффузных хвостов с обеих сторон. Последующее повышение температуры диффузии приводит к сильнейшей асимметрии кривых, причем преобладающей является диффузная компонента справа.

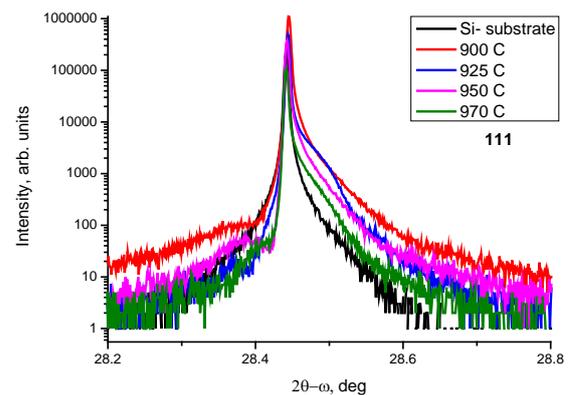


Рис. 1.  $2\theta$ - $\omega$ -скан симметричного рефлекса кремния 111

Для расчета данных кривых использовались соотношения по нахождению координат в пространстве обратной решетки:

$$\frac{q_z}{2\pi} = \frac{1}{\lambda} (\sin \omega + \sin(2\omega' - \omega)) \Rightarrow q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \omega + \sin(2\omega' - \omega))$$

Здесь  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения, соответствует  $\text{CuK}\alpha$ ;  $q_x$ ,  $q_z$  - координаты в пространстве обратной решетки;  $\omega$ ,  $\omega'$  - углы падения и отражения, соответственно.

Для анализа типа дефектов в образцах использовались высокоразрешающие  $2\theta$ - $\omega$  и  $\omega$ -сканы. Из  $2\theta$ - $\omega$  сканов провели построение  $I = I^* q_z^2$  и  $I = I^* q_z^3$ , которые приведены на рис. 2а и 2б, соответственно.

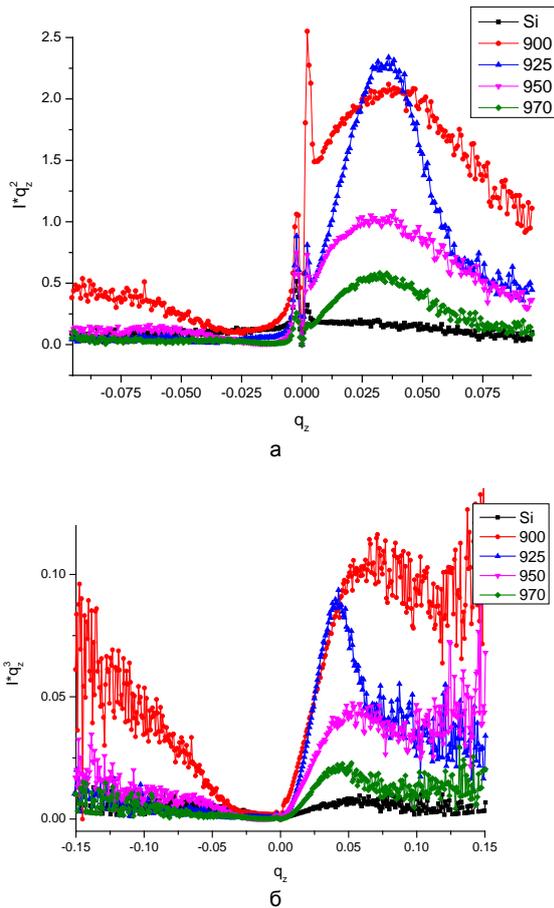


Рис. 2. Сравнение построений  $I = I^* q_z^2$  (а) и  $I = I^* q_z^3$  (б), полученных из  $2\theta$ - $\omega$  сканов

Из кривых (рис. 2) видно, что в данной области есть дефекты обоих типов: как вакансионного типа ( $q_z < 0$ ), так и межузельные ( $q_z > 0$ ). При температуре диффузии 900°C наблюдается увеличение дефектов обоих типов, хотя межузельные преобладают. При дальнейшем росте температуры диффузии видно уменьшение количества дефектов вакансионного типа. При таких температурах диффузии основными являются дефекты типа межузельных атомов, имеющих тенденцию спада с ростом температуры диффузии фосфора. Такой спад может быть связан с увеличением числа дислокаций в образцах с ростом температуры диффузии.

Анализ  $\omega$ -сканов, снятых в направлении, перпендикулярном вектору дифракции, проводился с

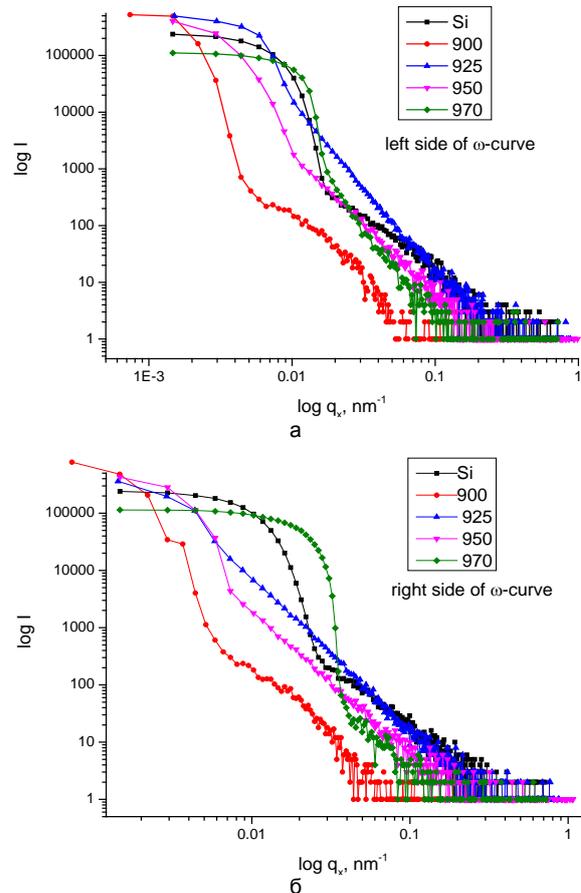


Рис. 3. Перестроенные в координатах  $\log I = f(\log q_x)$  левая (а) и правая (б) стороны  $\omega$ -сканов, снятых в направлении, перпендикулярном вектору дифракции

помощью построения  $\log I = f(\log q_x)$ , приведенных на рис. 3а и 3б, соответственно. Из точек перегиба кривых на рис. 2 были найдены распределения дефектов по размерам (табл. 1). Из значений полуширины  $\omega$ -сканов была проведена оценка плотности дислокаций (табл. 2)

Таблица 1. Оценка размеров дефектных областей

Образец, $T_{\text{диффузии}},$ °C	Размеры областей вакансионных дефектов, нм		Размеры областей межузельных дефектов, нм	
	из $I \cdot q_z^2$	из $I \cdot q_z^3$	из $I \cdot q_z^2$	из $I \cdot q_z^3$
Si (исх.)	27.1	1.2	15.6	1.3
900	97.5	6.3	88.9	8.1
925	16.4	3.3	-	2.5
950	19.7	3.1	42.5	3.7
970	25.7	5.7	21.4	2.5

Из табл. 2 видно, что в исходной пластине плотность дислокаций  $\sim 2,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , что типично для сильнолегированного Si [2]. По данным [2], плотность дислокаций в сильнолегированном Si

Таблица 2. Оценка плотности дислокаций

Образец, $T_{\text{диффузии}}, ^\circ\text{C}$	Ширина на полувысоте пика (град)	Плотность дислокаций, $\text{см}^{-2}$
Si (исх.)	0.01033	2.20E+05
900	0.00210	9.10E+03
925	0.00529	5.77E+04
950	0.00429	3.80E+04
970	0.01799	6.68E+05

составляет  $10^5\text{-}10^6 \text{ см}^{-2}$ . В результате возрастания температуры диффузии, вследствие роста механических напряжений в пластине Si, наблюдается изменение плотности дислокаций.

### Заключение

Использование метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей является эффективным неразрушающим методом исследования особенностей образования структурных дефектов в Si на завершающей высокотемпературной стадии технологии, когда другие методы неэффективны. С помощью этого метода установлено, что при  $T$  диффузии  $900\text{-}970^\circ\text{C}$  в сильнолегированном Si возникают дефекты вакансионного и межузельного типа, которые необходимо учитывать в технологии полупроводниковых приборов.

Из приведенных данных видно, что наибольшая плотность дислокаций в образце возникает при  $T_{\text{диффузии}} = 970^\circ\text{C}$  и соответствует  $6.68 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Учитывая последующие режимы термообработки и операции вжигания омических контактов,

плотность дислокаций из-за несоответствия параметров решеток и коэффициентов термического расширения в контактах может существенным образом влиять на параметры полупроводниковых приборов [7]. Полученные результаты расширяют представление о дефектообразовании при диффузии и могут быть использованы для практической реализации.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины (заявка № 23852 конкурса Ф73) и БРФФИ Беларуси (проект № Ф16К-092).

### Список литературы

1. *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. Ч.1. М.: Мир. 1984. 456 с.
2. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир. 1984. 472 с.
3. *Пилипенко В.А.* Быстрые термообработки в технологии СБИС. Минск: Издательский центр БГУ, 2004. 531 с.
4. *Klad'ko V.P., Datsenko L.I., Bak-Misiuk J., Olikhovskii S.I., Machulin V.F., Prokopenko I.V., Molodkin V.B., Maksimenko Z.V.* // Journal of Physics D: Appl. Phys. 2001. V. 34, P. A87–A92.
5. *Романов А.С., Щеглова В.В.* Механические напряжения в тонких пленках. М.: ЦНИИ "Электроника", 1981, 69 с.
6. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. Москва: Мир, 1986. 176 с.
7. *Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Венгер Е.Ф., и др.* Физические методы диагностики в микро- и нанoeлектронике. Гл. 5. Механизмы формирования контактного сопротивления омических контактов металл-полупроводник. Теоретическое моделирование. Харьков: ИСМА. 2011. С. 282-347.

## THE FEATURES OF STRUCTURAL DEFECTS EMERGENCE IN HIGHLY DOPED Si UNDER PHOSPHORUS DIFFUSION

A.E. Belyaev<sup>1</sup>, N.S. Boltovets<sup>2</sup>, R.V. Konakova<sup>1</sup>, V.P. Kladko<sup>1</sup>, O.I. Ljubchenko<sup>1</sup>,  
A.V. Sachenko<sup>1</sup>, N.V. Safruk<sup>1</sup>, V.V. Shinkarenko<sup>1</sup>, V.A. Solodukha<sup>3</sup>,  
V.A. Pilipenko<sup>3</sup>, A.A. Khodin<sup>4</sup>, P.N. Romanets<sup>1</sup>, J.J. Kudrik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics NASU, Kyiv, Ukraine, konakova@isp.kiev.ua

<sup>2</sup>SE NII "Orion", Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company, Minsk, Belarus, office@bms.by

<sup>4</sup>SSPA "Optics, Optoelectronics and Laser Techniques" NASB, Minsk, Belarus, alexhodin@msn.com

The structural defects, generated in highly doped silicon under phosphorus diffusion at  $900\text{-}970^\circ\text{C}$ , have been investigated using X-rays diffuse scattering technique. It has been established that vacancy-type and interstitial defects are formed under diffusion at this temperature.

## НОВЫЙ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОТОМОГРАФ

А.В. Бузмаков<sup>1)</sup>, В.Е. Асадчиков<sup>1, 4)</sup>, Д.А. Золотов<sup>1)</sup>, Б.С. Роцин<sup>1)</sup>,  
Ю.М. Дымшиц<sup>1)</sup>, В.А. Шишков<sup>1)</sup>, М.В. Чукалина<sup>1)</sup>, А.С. Ингачева<sup>1, 2)</sup>,  
Д.Е. Ичалова<sup>3)</sup>, M. Caselle<sup>5)</sup>, S. Chilingaryan<sup>5)</sup>, M. Balzer<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

Ленинский проспект 59, 119333 Москва, Россия, [buzmakov@gmail.com](mailto:buzmakov@gmail.com)

<sup>2)</sup>НИУ «Высшая школа экономики», ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Россия

<sup>3)</sup>Московский физико-технический институт,

Институтский пер. 9, Московская область, 141701 Долгопрудный, Россия

<sup>4)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия

<sup>5)</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany

В работе описан разработанный нами лабораторный рентгеновский микротомограф, позволяющий исследовать внутреннюю структуру объектов с разрешением до 10 мкм. Описываемый прибор обладает модульной аппаратной и программной структурой. Это позволяет использовать в нем различные измерительные средства и программы обработки томографических данных.

### Введение

Создание нового аппаратно-программного комплекса было обусловлено несколькими причинами. Одна из основных причин - усовершенствование узлов измерительной схемы, созданной ранее в Институте кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (ИК РАН) [1]. Например, использование в регистрирующем узле новых детекторов теперь позволяет проводить измерения с большим полем зрения за меньшее время. При числе проекционных углов порядка 1000, размер регистрируемых синопграмм для одного объекта составляет около 10 Гбайт. Т.е. необходимо обеспечить сбор, передачу и хранение достаточно больших объемов данных (в дополнение к измеренным синопграммам, сохраняются результаты реконструкции, описания измерений и реконструкции), организовать удобный доступ к этой информации с возможностью дальнейшей визуализации и анализа данных. Подобного рода задачи решаются на источниках синхротронного излучения [2]. Однако предлагаемое нами решение впервые использовано на лабораторных томографических приборах.

### Аппаратная часть комплекса

Комплекс состоит из трех основных узлов (модулей). Узел источника рентгеновского излучения отвечает за формирование зондирующего пучка. Его основу составляют рентгеновский источник и тракт рентгеновского излучения. Взаимное положение рентгеновской трубки, щелей, узла монохроматора и вакуумного пути (коллиматора), наличие которого предусмотрено в описываемом комплексе определяет геометрию эксперимента. Сменные рентгеновские трубки, используемые в различных режимах, позволяют проводить исследование объектов, значительно различающихся по поглощающим свойствам. Пользователю доступны как монохроматическая, так и полихроматическая моды проведения измерений. Позиционирование образца осуществляется во втором узле. Держатель образца представляет собой металлическую платформу, на которую монтиру-

ется гониометрический столик. Минимальный угол поворота столика около  $0.01^\circ$ . Предусмотрена возможность автоматически вдвигать и выдвигать образец из пучка рентгеновского излучения контролируемым образом. В регистрирующей блоке предусмотрена возможность смены детектора, что позволяет варьировать поле зрения и разрешение в зависимости от исследуемого объекта [3]. Пилотные измерения проводились с использованием детектора XIMEA xiRay 11Mpix, 4008x2672 пиксела, размер пиксела - 9 микрон. Для управления перечисленными устройствами и взаимодействия устройств между собой мы использовали программное решение Tango Controls [2].

### Организация хранения и обмена данными при удаленном доступе

При проектировании данной части комплекса мы руководствовались тем, что доступ к экспериментальным данным может потребоваться как программам сбора и обработки результатов эксперимента, так и удаленному пользователю. Причем последнему могут потребоваться как данные текущего (незавершенного) эксперимента, так и данные завершенных измерений. При проведении измерений программный модуль "Эксперимент" отправляет результаты измерений в модуль "Хранилище", где они сохраняются в базе данных. После окончания измерения формируется полный пакет полученных изображений и их параметров (метаданные) в формате HDF5. В дальнейшем пакет экспериментальных данных может быть дополнен данными реконструкции с различными параметрами, которые диктуются используемым методом реконструкции [4] и критерием остановки для итерационных методов реконструкции. Отсюда следует, что результатов реконструкции в пакете может быть несколько, в отличие от результатов измерения, которые строго определены для каждого пакета образцом (именем образца) и условиями измерения.

## Доступ к эксперименту и хранилищу через web-интерфейс

Данные проводимых экспериментов хранятся в базе данных на удаленном сервере. Доступ к ним может осуществляться через web-интерфейс. Благодаря этому данные упорядочены, и поиск результатов эксперимента стал быстрым и удобным. В проекте сайта ROBO-TOM [5] предусмотрены 4 типа пользовательских ролей. Гость - зарегистрированный пользователь, подтвердивший свой электронный адрес. Он имеет доступ к данным хранилища, личному кабинету и информации о разработчиках. Исследователь - дополнительно к перечисленному выше имеет доступ к функционалу "Реконструкция". Экспериментатор - имеет доступ к страницам эксперимента. Администратор - имеет доступ к странице управления запросами на смену ролей, не имея привилегий экспериментатора и исследователя. Уникальность роли позволяет разграничить права доступа. На странице "Эксперимент" предусмотрена возможность дистанционного управления измерениями. Страница "Хранилище" в web-интерфейсе предоставляет пользователю средства для поиска необходимой ему информации, средства визуализации хранимой информации, а в дальнейшем планируется усилить визуализацию средствами, позволяющими проводить раз-

нотипный математический анализ как измеренных данных, так и результатов реконструкции.

## Заключение

Нами создан новый лабораторный микротомограф, позволяющий проводить томографические измерения в автоматическом режиме. Создана автоматическая система доступа к данным томографических измерений. Создана платформа для тестирования алгоритмов томографической реконструкции. Проведены томографические измерения ряда биологических объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI61614X0005).

## Список литературы

1. Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В. и др. Приборы и техника эксперимента. 2005. № 2. С. 1-9.
2. Matthew Chalmers. ESRF news, March. 2013. <http://www.esrf.eu/Instrumentation/news/Tangocontrolsystem>.
3. Michele Caselle, Suren Chilingaryan, Armin Herth, Andreas Kopmann, Uros Stevanovic, Matthias Vogelgesang, Matthias Balzer, Matthias Weber. Ultra-fast streaming camera platform for scientific applications // Real Time Conference (RT). 2012. 18th IEEE-NPSS, 2012.
4. Чукалина М.В., Бузмаков А.В., Николаев Д.П. и др. Измерительная техника. 2008. № 2. С. 19-24.
5. <http://tomo.smartengines.biz/index.ru.html>

## NEW AUTOMATED LABORATORY X-RAY MICROTOMOGRAPH

A.V. Buzmakov<sup>1</sup>, V.E. Asadhikov<sup>1,4</sup>, D.A. Zolotov<sup>1</sup>, B.S. Roschin<sup>1</sup>, Yu.M. Dymshits<sup>1</sup>, V.A. Shishkov<sup>1</sup>, M.V. Chukalina<sup>1</sup>, A.S. Ingacheva<sup>1,2</sup>, D.E. Ichalova<sup>3</sup>, M. Caselle<sup>5</sup>, S. Chilingaryan<sup>5</sup>, M. Balzer<sup>5</sup>

<sup>1</sup>FSRC "Crystallography and Photonics" RAS,

59 Lininsky ave., 119333 Moscow, Russia, [buzmakov@gmail.com](mailto:buzmakov@gmail.com)

<sup>2</sup>National Research University Higher School of Economics,  
20 Myasnitskaya str., 101000 Moscow, Russia

<sup>3</sup>MIPT, 9 Institutskiy per., Moscow Region, 141701 Dolgoprudny, Russia

<sup>4</sup>Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia

<sup>5</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany

This report presents the functionalities of the new tomographic hardware and software setup. The setup was designed and created in the Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and photonics" RAS to solve the problem of quantitative description of the spatial organization of different types of samples. In addition, we report the first results experimental results, which have been obtained. Remotely controlled set-up includes a laboratory X-ray source, shutter, crystal monochromator, vacuum path, sample stage with automatic positioning system for the sample in study (sample size can vary from fractions of a millimeter to several centimeters) and X-rays detectors. The software part solves three main tasks: remote control of the set-up, remote operations with the data (storage, access, processing, etc.), access to set-up and data via a web interface.

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦИФРОВОЙ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.А. Бузун<sup>1)</sup>, А.П. Бык<sup>1)</sup>, П.В. Бычков<sup>1)</sup>, В.К. Гончаров<sup>1)</sup>,  
И.И. Кравцевич<sup>1)</sup>, А.Е. Сиколенко<sup>1)</sup>, С.В. Косьяненко<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, [bykar@bsu.by](mailto:bykar@bsu.by)

<sup>2)</sup>АО "АСТИАГ", Департамент "Радиационные диагностические технологии", г. Сосновый бор, Ленинградская область, Россия, [d5@astia.ru](mailto:d5@astia.ru)

Представлены две новые камеры для цифровой регистрации рентгеновского излучения. Регистрация двумерного изображения на основе матрицы RadEye™100 фирмы Rad-icon Imaging Corp подразделения корпорации DALSA и регистрация одномерного изображения на основе линейки X-CARD 0.2-256G фирмы Detection Technology, Inc.

### Введение

Цифровая регистрация рентгеновского излучения повышает точность регистрации, снижает потребность в расходных материалах, повышает скорость и достоверность получения экспериментальных данных. Несомненным преимуществом цифровой регистрации является возможность привязки к импульсному источнику излучения, а для наиболее совершенных систем - использование электронного затвора с малыми временами экспозиции.

### Основная часть

Авторы данной статьи имеют достаточно большой опыт создания регистраторов оптического излучения видимого диапазона на основе многоэлементных датчиков. Это позволило приступить к разработке и созданию серии экспериментальных регистраторов рентгеновского излучения. На первом этапе были разработаны две цифровые камеры для одномерной и двумерной регистрации рентгеновских лучей [1]. Они использовались в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ при создании новых рентгенооптических элементов и разработке способов получения квазимонохроматического направленного пучка рентгеновского излучения с использованием новых элементов рентгеновской оптики, что невозможно без качественной регистрации рентгеновского излучения на аппаратуре современного уровня.

Дальнейшим продолжением данной тематики явилось создание двух новых камер на основе матрицы RadEye100 фирмы Rad-icon Imaging Corp подразделения корпорации DALSA и линейки X-CARD 0.2-256G фирмы Detection Technology, Inc.

Датчик изображения RadEye™100 с очень большой площадью представляет собой полностью интегрированную фотодиодную КМОП-матрицу с трехсторонним мозаичным размещением, предназначенную для формирования изображений как видимого, так и высокоэнергетического излучения. Большая активная область 49.2 мм x 98.3 мм состоит из матрицы кремниевых фотодиодов 512 x 1024 на 96 мкм центрах. Используется ли он напрямую для детектирования видимого излучения, либо со сцинтиллятором для детектирования рентгеновского или другого энергетического

излучения, RadEye™100 – идеальное решение для различных применений: от научного до промышленного. Внешний вид матрицы показан на рисунке 1.



Рис. 1. Внешний вид матрицы RadEye™100

Матрица RadEye100 "мозаичная" с трех сторон, что означает, что можно формировать сенсоры большего размера путем мозаичного размещения двух или более устройств. Версия EV сенсора RadEye100 включает волоконно-оптическую лицевую панель, которая permanently прикреплена к активной области кристалла. Волоконно-оптическая панель помогает защитить сенсор от случайных повреждений.

Разработанная камера позволяет управлять режимами работы матрицы: съем полного кадра, съем с пропуском каждой второй строки и каждого второго столбца, ускоренный съем только первых 6 пикселей в строке, съем с неразрушающим считыванием. Режим считывания без разрушения может использоваться для контроля уровня экспозиции в устройстве, или для реализации режима малозумного считывания путем вычитания двух изображений перед и после экспозиции. Реализованные функции позволяют управлять временем накопления, синхронизировать формирователь изображений с запуском источника рентгеновского излучения.

Оцифрованное 14-битное изображение передается в компьютер по интерфейсу USB 2.0.

Камера прошла предварительное тестирование на имеющемся в АО «Астиаг» оборудовании и показала хорошие результаты при рентгенометрической дефектоскопии сварных соединений труб диаметра от 150 мм [2]. В качестве примера на рисунке 2 показана регистрация участка кольцевого сварного соединения. Диаметр трубы составлял 530 мм, время экспозиции 2 с/кадр, количество кадров 2, толщина стенки 9 мм.



Рис. 2. Изображение участка сварного соединения

Камера на основе рентгеновской линейки X-Card 0.2-256G предназначена для регистрации одномерных распределений излучения. X-Card – это плата линейного матричного детектора рентгеновского излучения. Внешний вид линейки с разработанным управляющим контроллером показан на рисунке 3.



Рис. 3. Внешний вид рентгеновской линейки X-Card 0.2-256G с управляющим контроллером

X-плата состоит из сцинтилляционных фотодиодных матриц с кремниевым покрытием в сочетании со встроенным считывающим кристаллом с КМОП-структурой. Рентгеновский сигнал, поглощенный в сцинтилляторе, преобразуется в видимое излучение, которое детектируется фотодиодной матрицей. Электрический ток с фотодиодной матрицы интегрируется в считывающем КМОП-кристалле усилителями заряда (по одному на каждый пиксель). Выходное напряжение с усилителя заряда отбирается для всех пикселей

одновременно. Затем выборочное напряжение считывается в последовательном режиме..

В устройстве X-Card 0.2-256G 256 активных пикселей детектора в одном ряду с шагом пикселя 0,2 мм. Также X-Card 0.2-256 доступна без сцинтиллятора. При необходимости увеличения длины регистрируемого участка аналогичные линейки стыкуются впритык. Камера осуществляет управление линейкой, задание времени накопления, синхронизацию при необходимости с импульсным источником излучения, 16-битное аналого-цифровое преобразование видеосигнала и передачу данных в компьютер по интерфейсу USB 2.0. Минимальное накопление 130 мкс, шаг приращения накопления 1 мкс, задержка начала накопления относительно прихода синхроимпульса задается с шагом 1 мкс.

Созданное программное обеспечение камер работает с операционными системами Windows XP и Windows 7, носит общий характер, не ориентировано для решения частной задачи. Для пользователей, решивших использовать камеру со своим программным обеспечением, помимо необходимых драйверов и управляющей DLL, передается также SDK с описанием и примерами.

### Заключение

Предварительное тестирование камер, проводившееся в НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, г. Минск, а также в АО «АСТИАГ» показали высокую эффективность камер при регистрации рентгеновского излучения, а также удобство пользовательского интерфейса программного обеспечения.

### Список литературы

1. Бузун А.А., Бык А.П., Бычков П.В., Гончаров В.К., Дудчик Ю.И., Кравцевич И.И., Сиколенко А.Е. Цифровая регистрация рентгеновского излучения // Прикладные проблемы оптики, радиофизики и физики конденсированного состояния: материалы международной научно-практической конференции Минск, Беларусь, 27-28 февраля // НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ. Минск, 2013. С. 20 – 22.
2. Бузун А.А., Бык А.П., Бычков П.В., Гончаров В.К., Кравцевич И.И., Сиколенко А.Е. Цифровые камеры на основе ПЗС-датчиков для регистрации рентгеновского излучения. // Достижения физики неразрушающего контроля: сб. науч. тр. Под. ред. Н.П. Мигуна. Минск: Институт прикладной физики НАН Беларуси, 2013. С. 374 – 379.
3. Косьяненко С.В., Суворов В.М., Цветков П.В., Шорохов М.В. Цифровой рентгеновский контроль сварных соединений в режиме реального времени // Территория Нефтегаз. Москва, 2015. № 11. С.12-13.

## NEW POSSIBILITIES OF DIGITAL REGISTRATION OF X-RAY RADIATION

A.A. Buzun<sup>1</sup>, A.P. Byk<sup>1</sup>, P.V. Bychkou<sup>1</sup>, V.K. Goncharov<sup>1</sup>, I.I. Kravtsevich<sup>1</sup>, A.E. Sikolenko<sup>1</sup>, S.V. Kosjanenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, bykap@bsu.by

<sup>2</sup>ASTIAG JSC, Department of Radiation Diagnostic Technologies,  
Sosnovi Bor, Leningrad Region, Russia, d5@astia.ru

Two new cameras for digital X-ray registration are presented. Registration of a two-dimensional image based on the RadEye™100 matrix from the Rad-Icon Imaging Corporation from business unit DALSA Corporation's and the registration of a one-dimensional image based on the X-CARD 0.2-256G line from Detection Technology, Inc.

## АКУСТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО НЕРЕЗОНАНСНОГО ТИПА ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА ЧАСТОТАХ 500-1200 МГц

А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова

Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского КНЦ РАН,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [abrphdr.bulatov@yandex.ru](mailto:abrphdr.bulatov@yandex.ru)

Описано разработанное авторами акустическое устройство нерезонансного типа для генерации высокочастотных акустических волн в широком диапазоне частот. Реализованная в конструкции геометрия электродов обеспечивает высокую однородность и перпендикулярность вектора напряженности  $E$  электрического поля, необходимые для возбуждения ультразвуковых волн в широком диапазоне частот  $f = 500-1200$  МГц, что невозможно осуществить с помощью акустических устройств резонансного типа. Уменьшение электрических потерь акустического устройства достигается согласованием его с кабелями и выходным каскадом ВЧ усилителя по волновому сопротивлению. Приводится перечень научных результатов по изучению фазовых переходов, скоростей, модулей упругости ультразвука в магнитных полупроводниках, полученных с использованием данного акустического устройства.

### Введение

Одним из информативных методов для исследования твердых тел является высокочастотная ультразвуковая (УЗ) спектроскопия. Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами.

Во-первых, использование высокочастотных ультразвуковых волн дает возможность исследовать неоднородные и многофазные образования в исследуемых объектах размерами сотен нанометров при соответствии неоднородностей длине УЗ волн.

Во-вторых, скорости ультразвуковых волн зависят от характера упругих и магнитоупругих взаимодействий, которые значительно изменяются при изменении кристаллической структуры исследуемого вещества. Например, выводы о структурных неоднородностях в манганитах основывались на результатах распространения УЗ волн в частотном диапазоне 1-3 МГц [1]. Однако длина УЗ волн для данного мегагерцового диапазона  $\lambda = 5-10$  мм превышала на много порядков размеры предполагаемых неоднородностей в манганитах. Для исследования особенностей формирования структурных и магнитных неоднородностей вблизи фазовых переходов с помощью ВЧ - ультразвуковой спектроскопии нами разработано оригинальное акустическое устройство нерезонансного типа.

### Основная часть

На рис. 1 представлена конструкция акустического устройства. Оно выполнено из немагнитного медного сплава (латунь) и состоит из двух идентичных акустических ячеек (передающей и приемной) 10, соединенных друг с другом болтами 11. Внутри ячеек располагаются нерезонансные пьезоэлементы цилиндрической или параллелепидной формы 8, изготовленные из ниобата лития  $x$  и  $z$ - срезов разной длины в зависимости от условий эксперимента. Между пьезоэлементами при помощи акустической связки вклеивается исследуемый образец 9. Связка должна обеспечить наиболее полное согласование пьезоэлектрика и образца как для продольных, так и для поперечных волн. Кроме того, связка должна обладать малыми потерями энергии, быть доста-

точно упругой, чтобы различие коэффициентов теплового расширения пьезопреобразователя и образца не приводило к ее разрыву. Удовлетворительные результаты дало применение в качестве связки силиконового масла ГКЖ, а также эпоксидной смолы с добавлением пластификатора. Используемые смазки выдерживают весь цикл изменения температуры от комнатной до гелиевой и обратно.

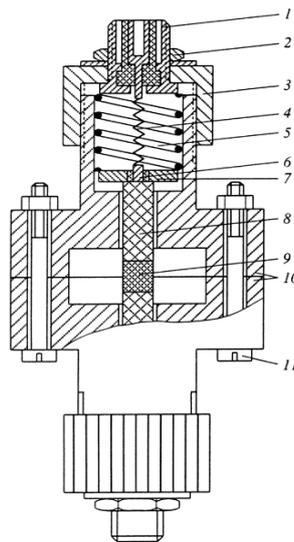


Рис. 1. Конструкция акустического устройства: 1 - разъем стандартного типа (СРГ-50-273); 2 - гайка  $\varnothing 0.15$ ; 3 - гайка  $\varnothing 1.2$ ; 4 - пружина; 5 - пружина; 6, 7 - электрод; 8 - нерезонансные пьезоэлементы цилиндрической или параллелепидной формы из ниобата лития  $x$  или  $z$ - срезов; 9 - исследуемый образец; 10 - конструкция акустического устройства; 11 - болты

Высокочастотный электромагнитный импульс, с помощью которого на поверхности пьезопреобразователя возбуждаются объемные ультразвуковые волны, подводится через разъем стандартного типа (СРГ-50-273) 1, закрепленный гайкой 2, и пружину 4 к центральному излучающему электроду 6. При этом, значительное уменьшение электрических потерь акустического устройства достигалось согласованием его с кабелями и вы-

ходным каскадом ВЧ усилителя по волновому сопротивлению. Применение в устройстве входного разъема, согласованного по волновому сопротивлению, свело задачу согласования к определению оптимальных геометрических размеров входной части акустического блока. Входное волновое сопротивление в данной конструкции главным образом определяется длиной  $l_{in}$  и радиусом  $r_{in}$  его входной части, а также радиусом  $r_{spr}$  подводящей пружины 4. Поскольку шаг  $h$  центральной пружины 4 в рабочем сжатом положении был намного меньше его радиуса ( $h \ll r_{spr}$ ), то при оценке входной емкости и индуктивности было использовано приближение коаксиальных цилиндров ( $r_{in} \gg r_{spr}$ ). В этом приближении входная емкость акустической ячейки  $C_{in}$  определялось из соотношения:

$$C_{in} = \frac{2\pi \epsilon_0 l_{in}}{\ln(r_{in}/r_{spr})}, \quad (1)$$

и, соответственно, индуктивность  $L_{in}$ :

$$L_{in} = \frac{l_{in}}{2\pi} \left[ \mu_0 \ln \frac{r_{in}}{r_{spr}} + \frac{\mu_w^4}{2(r_w^2 - r_{in}^2)^2} \cdot \ln \frac{r_w}{r_{in}} - \frac{\mu_w^2}{2(r_w^2 - r_{spr}^2)^2} \right], \quad (2)$$

$$r_w = r_{in} + w,$$

где  $r_{in}$ ,  $r_w$  - внутренний и внешний радиусы входной части акустической ячейки,  $r_{spr}$  - радиус центральной пружины,  $w$  - толщина стенки [2]. В расчетах магнитная проницаемость  $\mu$  принималась равной  $\mu_0$ , так же  $\mu = (1+\chi)\mu_0$ , где  $\chi$  - магнитная восприимчивость диамагнитного материала латунь, равная  $\chi=10^{-5}$ .

Геометрия и радиусы входной части акустической ячейки определялись ее конструктивными особенностями, в первую очередь, размерами подводящего стандартного разъема и размерами пьезопреобразователей. В данной конструкции диаметр цилиндра входной части был выбран равным 10 мм ( $r_{in} = 5$  мм), а его длина  $l_{in} = 15$  мм.

Исходя из этого, максимальное согласование достигалось варьированием диаметра подводящей пружины 4 ( $r_{spr}$ ). Исследование величины входного волнового сопротивления  $|Z_{in}| = \sqrt{L_{in}/C_{in}}$ , от функции радиуса  $r_{spr}$  при выбранных значениях других размеров, позволило найти оптимальное значение  $r_{spr} = 1.5$  мм, при которых  $|Z_{in}|$  принимает значение близкое к 50 Ом. Следует отметить, что вращением гайки 3 можно было изменить степень сжатия пружины 4, добиваясь точного согласования по волновому сопротивлению за счет малого изменения шага пружины и надежного соприкосновения электрода 6 с торцевой поверхностью пьезопреобразователя. В свою очередь, электрод 7 прижимался к пьезопреобразователю пружинкой 5, удерживаемой гайкой 3.

Применение в конструкции электрода пружинного типа 4 и удерживающей пружины 5, за счет подвижности электродов 6 и 7, дало возможность исследовать образцы различных толщин, достигая при этом значительной жесткости и надежности крепления, а также юстировки образца. Наличие полости, образованной акустическими ячей-

ками, позволяло размещать образцы, размеры которых в несколько раз превышают диаметр преобразователя, что в свою очередь уменьшало влияние боковых стенок образца (отражение, дифракция).

Реализованная в конструкции геометрия электродов обеспечивала высокую однородность поля и перпендикулярность вектора напряженности  $E$  электрического поля, необходимые для возбуждения ультразвуковых волн в широком диапазоне частот  $f = 500-1200$  МГц, что невозможно осуществить с помощью акустических устройств резонансного типа (объемные акустического резонаторы). Надежная изоляция и защита от пробоя между электродами 6 и 7 достигались за счет применения тонкого, плотно прилегающего фторопластового кольца. Напряженность электрического поля в зазоре между электродами 6 и 7 в зависимости от мощности ВЧ-генератора могла составлять свыше 2000 В/мм, обеспечивая тем самым возбуждение ультразвуковых колебаний в образце на генерируемых частотах с амплитудой, достаточной для регистрации приемным устройством.

При проведении экспериментов акустическое устройство помещается в разработанный нами гелиевый криостат, который позволяет использовать как жидкий гелий, так и азот. Акустическое устройство, обладая малыми размерами ( $60 \times 25$  мм<sup>2</sup>), позволяет, в случае необходимости, ориентировать образец внутри "пальца" криостата как относительно оси криостата, так и относительно внешних полей в пределах от 0° до 45°. Выводы от устройства выполнены из коаксиального кабеля (ПК - 50-2-21), проложенного внутри трубок из нержавеющей стали, которые выводились на крышку криостата и оканчивались герметичными высокочастотными разъемами (СРГ-50-273Ф). Для устранения влияния криогенной жидкости на акустические свойства образца (снятия акустической нагрузки) при сборке акустического устройства использовались прокладки из тонкой (0.5 мм) вакуумной резины, а соединения пропаивались вакуумным припоем. Конструкция второй приемной акустической ячейки, с которой снимался сигнал акустического отклика, аналогична описанной выше.

Акустическое устройство данного типа позволяет выполнять измерения по схеме «на прохождение», когда высокочастотное возбуждающее напряжение прикладывается при помощи емкостного датчика (электроды 6 и 7) к торцу первого пьезоэлемента, а сигнал акустического отклика, прошедшего через образец и преобразователи, снимается при помощи аналогичного датчика с торца второго преобразователя. Для генерации ультразвуковых колебаний на частотах 500-1200 МГц использовался метод поверхностного возбуждения, основанный на использовании собственного пьезоэффекта ниобата лития с коэффициентом электромеханической связи ~17% [2]. Экспериментально было установлено, что амплитуда неосновных типов волн не превышала 1-2% к заданной акустической моде.

Временные параметры (длительность, интервалы) измеряются на цифровом запоминающем

двухканальном осциллографе АСК-3106. С осциллографа информация о сигнале подается на персональный компьютер, с помощью которого производится запись, накопление и обработка полученного сигнала.

На экране монитора наблюдается эхо-экспонента, являющаяся результатом многократного отражения акустического импульса от торцов образца и несущая в себе информацию о затухании и скорости распространения высокочастотных ультразвуковых волн в образце. Полученные эхо-экспоненты многократно усредняются по времени, после чего записываются в память персонального компьютера для дальнейшей обработки

### Заключение

С использованием данного акустического устройства в акустическом спектрометре исследован процесс микроскопического расслоения в манганитах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.125$  и  $0.175$  по изменению сдвиговых и продольных модулей упругости ВЧ ультразвуковых волн с длиной волны  $\lambda = 5-10$  мкм [3]; обнаружена модовая трансформация продольной акустической волны в квазипоперечную волну в образце манганита  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  [4]; доказано существование областей ближнего и дальнего порядков янтеллеровски искаженных октаэдров  $\text{MnO}_6$  и их влияние на упругие, магнитные и транспортные

характеристики слабелегированных лантан-стронциевых манганитов [5]; обнаружены новые высокотемпературные структурные переходы в лантан-стронциевых манганитах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.125, 0.15, 0.175$  [6].

### Список литературы

1. *Darling T.W.* Measurement of the elastic tensor of a single crystal of  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  and its response to magnetic fields. *Phys. Rev. B.* 1998. V.57. №9. P.5093-5097.
2. *Матвеев А.Н.* Электричество и магнетизм М.: Высшая школа, 1983. 463 с.
3. *Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев – Кутузов В.А. и др.* Микроскопические неоднородности в кристалле манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.175$ ) и генерация на них когерентных магнитоупругих колебаний Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. Вып. 5. С. 753-756.
4. *Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев – Кутузов В.А. и др.* Трансформация акустической моды вблизи структурного и магнитного фазовых переходов в кристалле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.175$ ) Известия РАН. Сер. Физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1080-1082.
5. *Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев – Кутузов В.А. и др.* Решеточные, электрические и магнитные эффекты в манганитах лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.125; 0.15; 0.175$ ) Спб.: ФТТ. 2010. Т. 52. № 11. С. 2238-2243.
6. *Bulatov A.R., Bogdanova Kh.G., Golenishev-Kutuzov V.A. et al.* Structural, Magnetic and Electrical Properties of the Slightly Doped Lanthanum Manganites. *Solid State Phenomena.* 2011. V. 168-169. P. 481-484.

## ACOUSTIC DEVICE OF THE NON-RESONANT TYPE FOR THE EXCITATION OF ACOUSTIC VIBRATIONS AT FREQUENCIES OF 500-1200 MHz

A.R. Bulatov and Kh.G. Bogdanova

*Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia, abphdr.bulatov@yandex.ru*

An acoustic device of the non-resonant type for the generation of high-frequency acoustic waves in a wide frequency range developed by the authors is described. The electrode geometry implemented in the construction provides the high homogeneity and perpendicularity of the electric field strength vector  $E$  necessary for the excitation of the ultrasound waves in the wide frequency range  $f = (500-1200)$  MHz that is not possible to implement using acoustic devices of the resonant type. The decrease in the electric losses of the acoustic device is achieved by its wave impedance matching with cables and the high-frequency amplifier output stage. A list of scientific results on studying phase transitions, velocities, elastic modulus of ultrasound in magnetic semiconductors obtained using this acoustic device is presented.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Н. Вилья<sup>1)</sup>, Д.А. Голосов<sup>2)</sup>, С.М. Завадский<sup>3)</sup>, С.Н. Мельников<sup>4)</sup>, Д.Э. Окоджи<sup>5)</sup>

<sup>1-5)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, Минск, Беларусь

<sup>1)</sup>nomarv@gmail.com, <sup>2)</sup>dmgoloso@mail.ru, <sup>3)</sup>szavad@mail.ru,

<sup>4)</sup>goldtwin@mail.ru, <sup>5)</sup>ehis\_jacobs@yahoo.com

Проведены исследования возможности использования аморфных пленок оксида циркония ( $ZrO_2$ ) в качестве high-k диэлектрика для МДП полевых транзисторов. Пленки оксида циркония наносились методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов в процессе нанесения пленок оксида циркония. Без нагрева подложек и последующего отжига получены пленки оксида циркония с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 9 - 14$ , тангенсом угла диэлектрических потерь  $\tan\phi = 0.05 - 0.09$  на частоте 1.0 МГц и шириной оптической запрещенной зоны 5.67 – 5.87 эВ. Оптимум концентрации кислорода в процессе нанесения пленок составляет около 17 %. При данной концентрации кислорода пленки характеризуются сравнительно хорошим значением диэлектрической проницаемости, низким значением  $\tan\phi$  и большой шириной запрещенной зоны.

### Введение

Основным направлением развития современной микроэлектроники является уменьшение топологических размеров полупроводниковых элементов с целью достижения максимальной плотности компоновки, максимального быстродействия и минимальной потребляемой мощности. При уменьшении технологических норм эффективная толщина подзатворного диэлектрика в МДП структурах также масштабируется. Как результат, при технологических нормах 60 нм толщину подзатворного диэлектрика на основе  $SiO_2$  в полевых транзисторах необходимо уменьшать до 1.2 нм. Дальнейшее уменьшение толщины слоя невозможно, так как его изоляционные свойства значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки [1, 2]. Поэтому в настоящее время проводятся обширные исследования по внедрению в технологию микроэлектроники новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью в диапазоне 15 – 30 единиц (так называемых альтернативных, или high-k диэлектриков) [3]. В качестве high-k диэлектриков в МДП приборах в настоящее время рассматриваются такие материалы, как оксид гафния  $HfO_2$  ( $\epsilon \approx 25$ ), оксид циркония  $ZrO_2$  ( $\epsilon \approx 25$ ), оксид титана  $TiO_2$  ( $\epsilon \approx 80$ ), оксид алюминия  $Al_2O_3$  ( $\epsilon \approx 10$ ), оксид тантала  $Ta_2O_5$  ( $\epsilon \approx 22$ ) [4-6]. Среди этих диэлектриков оксид циркония имеет большие перспективы применения в качестве high-k диэлектрика, так как обладает высокой диэлектрической проницаемостью, большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 5.1$  эВ) и высокой термической стабильностью с Si (до 1000°C) [7, 8].

Таким образом, целью работы было исследование диэлектрических характеристик аморфных пленок оксида циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления, с целью их использования в качестве диэлектрика МДП структур.

### Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного

поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) MAC-80 с мишенью  $\varnothing 80$  мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ).

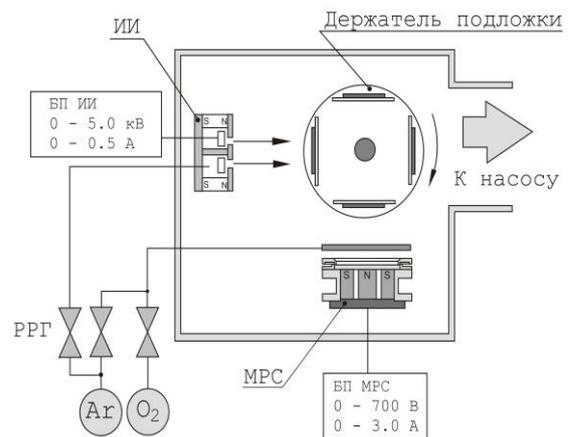


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления: ИИ – ионный источник для очистки, МРС – магнетронная распылительная система, РРГ – регулятор расхода газа

Пленки оксида циркония наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния КДБ0.005 (111) и полированного кварца. В ходе экспериментов подложки устанавливались на вращаемый полождоержатель карусельного типа на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался ионный источник до рабочего давления  $2.0 \cdot 10^{-2}$  Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах было постоянным и составляло соответственно 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

Затем производилось нанесение слоев оксида

циркония. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление мишени Zr (чистота 99.6 %) и толщиной 4 мм осуществлялось в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял Q<sub>Ar</sub> = 50 мл/мин. Поток кислорода изменялся от 0 до 20 мл/мин. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1.

Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания мощностью 1.5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным I<sub>t</sub> = 1.5 А. При этом напряжение разряда в зависимости от содержания кислорода изменялось от 313 до 397 В. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 5 мин. Толщина наносимых пленок зависела от содержания кислорода в смеси рабочих газов и изменялась в пределах от 80 до 100 нм.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Спектры пропускания в диапазоне 200 – 900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Диэлектрические характеристики пленок оксида циркония измерялись на тестовых МДП структурах. Для этого на пленку оксида циркония методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь конденсаторов составляла 0.096 мм<sup>2</sup>. Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь и вольт-фарадные характеристики получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25 – 10<sup>6</sup> Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались, исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры по формуле:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}$$

где С – емкость конденсатора, d – толщина слоя сегнетоэлектрика,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, S – площадь конденсатора.

### Результаты и их обсуждение

Проведены исследования влияния состава газовой среды в процессе нанесения пленок на их диэлектрические характеристики (диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\varphi$ ). Установлено, что формирование диэлектрических пленок наблюдалось при концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов более 7.5 %. При более низком содержании кислорода нанесенные пленки обладали электропроводностью или имели высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\varphi > 0.2$ ). При увеличении концентрации кислорода от 7.5 до 17.2 %  $\varepsilon$  на частоте 1 МГц снижалась с 14 до 9.5 единиц (рис. 2). При этом  $\text{tg}\varphi$  снижался с 0.15 до 0.075. При дальнейшем увеличении содержания кислорода диэлектрическая проницаемость увеличи-

валась и достигала значения  $\varepsilon = 11.5$  при небольшом увеличении  $\text{tg}\varphi$  до 0.095. Данное поведение, по-видимому, связано с изменением стехиометрического состава наносимых пленок. При начальном увеличении содержания кислорода стехиометрический индекс наносимых пленок увеличивается и достигает стехиометрического состава при концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов около 19 %. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в разряде в пленках также увеличивается концентрация кислорода. Наличие в пленке избыточного кислорода приводит к формированию большого количества кислородных вакансий. Именно кислородные вакансии обеспечивают ионную проводимость в оксиде циркония, что ведет к увеличению потерь в диэлектрике.

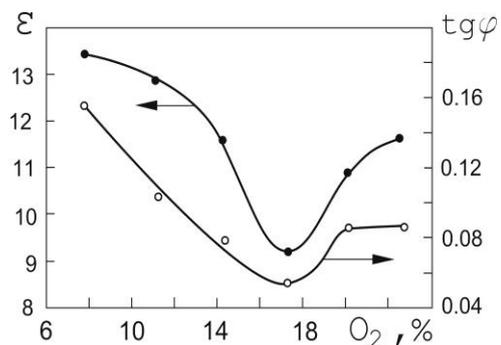


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида циркония от процентного содержания кислорода в смеси Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов

Анализ частотных зависимостей емкости и тангенса угла диэлектрических потерь показал, что для всех образцов диэлектрическая проницаемость имела более высокие значения на низких частотах по сравнению с высокими частотами (рис. 3). Пленки, нанесенные при содержании кислорода от 10 до 18 % в диапазоне низких и средних частот имели сравнительно низкий  $\text{tg}\varphi$  (менее 0.02). При большом содержании кислорода (более 20 %) диэлектрические потери возрастали во всем диапазоне частот.

Ширина оптической запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения пленок оксида циркония, по методике, описанной в [9]. Для этого были получены спектры оптического пропускания пленок, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Из-за большой ширины оптической запрещенной зоны оксида циркония, пленки наносились на подложки из кварцевого стекла, которое имеет высокое оптическое пропускание в ближней ультрафиолетовой области спектра. Рассчитанная по спектрам пропускания ширина оптической запрещенной зоны пленок оксида циркония в диапазоне концентраций кислорода от 7.5 до 24.5 % практически не изменялась и составляла 5.78 – 5.83 эВ (рис. 4). При более низких содержаниях кислорода ширина запрещенной зоны уменьшалась до 5.68 эВ.

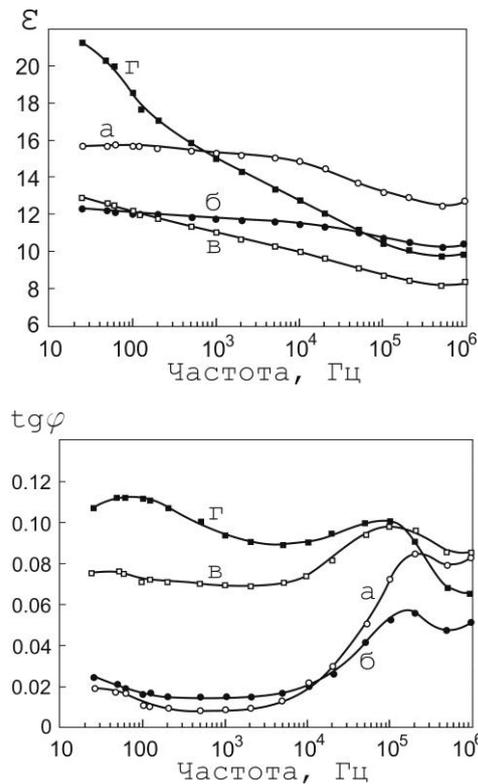


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида циркония, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов: а – 14.2 %, б – 17.2 %, в – 20 %, г – 22.5 %

### Заключение

Анализ полученных результатов показывает, что метод реактивного магнетронного распыления Zr мишени в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов применим для получения аморфных пленок оксида циркония. Без нагрева подложек и последующего отжига получены пленки оксида циркония с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 9-14$ , тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\varphi = 0.05-0.09$  на частоте 1.0 МГц и шириной запрещенной зоны 5.67-

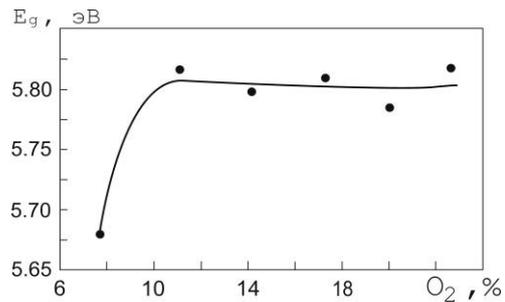


Рис. 4. Зависимость ширины оптической запрещенной зоны пленок оксида циркония от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

5.87 эВ. Оптимальная концентрация кислорода в процессе нанесения пленок составляет около 17%. При данной концентрации кислорода пленки характеризуются сравнительно хорошим значением диэлектрической проницаемости, низким значением  $\text{tg}\varphi$  и большой шириной запрещенной зоны. Данные пленки могут быть применены в качестве high-k диэлектрика в интегральных МДП транзисторах и конденсаторах.

### Список литературы

1. Green M. L., Gusev E. P., Degraeve R., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 2057.
2. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5243.
3. Hall S., Buii O., Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. // J. Telecomms and IT. 2007. V. 2. P. 33.
4. Robertson J., Falabretti B. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 014111.
5. Ribes G., Mitard J., Denais M., et al. // IEEE T Device Mat Re. 2005. V. 5. № 1. P. 5.
6. Robertson J. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265.
7. Lopez C.M., Suvorova N.A., Irene E.A., et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98 № 3. P. 033506.
8. Zhang H.H., Ma C.Y. and Zhang Q.Y. // Vacuum. 2009. V. 83 № 11. P. 1311–1316.
9. Достанко А.П., Голосов Д.А., Завадский С.М., et al. // ФТП. 2014. Т. 48. № 9. С. 1274.

## DEPOSITION OF ZIRCONIA FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

N. Villa<sup>1)</sup>, D.A. Golosov<sup>2)</sup>, S.M. Zavadski<sup>3)</sup>, S.N. Melnikov<sup>4)</sup>, J. Okojie<sup>5)</sup>

<sup>1-5)</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 Brovka str., 220013 Minsk, Belarus,

<sup>1)</sup>nomarv@gmail.com, <sup>2)</sup>dmgolosov@mail.ru, <sup>3)</sup>szavad@mail.ru, <sup>4)</sup>goldtwin@mail.ru, <sup>5)</sup>ehis\_jacobs@yahoo.com

The potential for use of amorphous zirconia (ZrO<sub>2</sub>) thin films as a high-k dielectric for MOSFET devices has been studied. Zirconia thin films were deposited by reactive magnetron sputtering of a metal target. The dependences of the refractive index, the band gap, the dielectric permittivity on the oxygen content in the Ar/O<sub>2</sub> gas mixture at deposition of zirconia thin films were determined. Without the heating of the substrates and subsequent annealing, zirconia films with a dielectric constant  $\epsilon = 9 - 14$ , a dielectric loss tangent  $\text{tg}\varphi = 0.05 - 0.09$  at a frequency of 1.0 MHz and a width of the optical band gap of 5.67 – 5.87 eV were obtained. Optimum concentration of oxygen during the deposition of films is about 17%. At a given oxygen concentration, the films are characterized by a relatively good dielectric constant, a low value of  $\text{tg}\varphi$ , and a large band gap.

## ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ С СЕТЧАТЫМ ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ НА ОСНОВЕ МНОГОДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

М.С. Воробьев, В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин  
Институт сильноточной электроники СО РАН,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

*vorobyovms@yandex.ru, vlad@opee.hcei.tsc.ru, koval@hcei.tsc.ru, sulakshinsa@yandex.ru*

Основываясь на ранее проведенных исследованиях предельных параметров электронного пучка, генерируемого в источнике электронов с сетчатым плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления, проведена модернизация этого источника, направленная на устранение возможных причин, ответственных за возникновение электрического пробоя высоковольтного ускоряющего промежутка. К одной из основных причин возникновения таких пробоев можно отнести наличие высокоэнергетического ионного потока, который не только взаимодействует с эмиссионным электродом, заряжая на нем диэлектрические включения, но и, попадая через ячейки эмиссионной сетки в пространство плазменного катода, приводит к изменению параметров эмиссионной плазмы, что может приводить к нарушению слоевой (сеточной) стабилизации. Поэтому модернизация источника электронов заключалась в переходе на горизонтальную транспортировку электронного пучка, что в перспективе позволит увеличить длину трубы дрейфа и, тем самым, уменьшить влияние взаимодействия электронного пучка с коллектором на ионно-электронные процессы в ускоряющем промежутке. Также проведены дополнительные меры по снижению концентрации коллекторной и пучковой плазмы. В предварительных экспериментах при ускоряющем напряжении до 50 кВ получен электронный пучок током 500 А длительностью 150 мкс на полувысоте, что открывает в ближайшей перспективе возможность его использования, например, в целях модификации поверхности тугоплавких материалов.

### Введение

Высокотемпературная плазма, нагреваемая и поддерживаемая пучком, а также сам электронный пучок с высоким энергосодержанием может успешно использоваться в термоядерном материаловедении и для технологических коммерческих целей [1–3]. Использование для этих целей плазменных катодов представляется наиболее целесообразным и перспективным, т.к. в настоящее время они являются практически единственными эмиссионными структурами способными обеспечить субмиллисекундный килоамперный электронный пучок с энергией ускоренных электронов  $\geq 100$  кэВ, которые к тому же обладают рядом неоспоримых преимуществ перед традиционными термо- и взрыво-эмиссионными катодами как по параметрам, так и по эксплуатационным свойствам и сроку службы [4].

Последние несколько лет авторами данной работы велись работы по генерации мощных (~10 МВт) электронных пучков субмиллисекундной длительности, используя источник электронов с сетчатым плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления [5–7]. Эксперименты, проведенные до модернизации данного источника электронов, доказали возможность получения электронного пучка энергией до 70 кэВ, током 1 кА, длительностью импульса до 100 мкс при общем энергосодержании пучка до 5 кДж. Эксперименты по введению электронного пучка в магнитную пробку, необходимые для увеличения времени удержания плотной дейтериевой плазмы, нагретой до субтермоядерных температур в осесимметричной многопробочной ловушке «ГОЛ-3», также подтвердили перспективность использования источников с сетчатым плазменным катодом, в которых предполагается, что отраженные от коллектора и магнитной пробки электроны, участвуя в ионизационных процессах, увеличивают концентрацию пучковой плазмы, необходимой для транспортировки электрон-

ного пучка. Однако в ряде экспериментов было показано, что интенсивное газовыделение с коллектора и трубы дрейфа под действием импульсного электронного пучка является ограничивающим фактором дальнейшего увеличения параметров генерируемого электронного пучка, и для дальнейшего увеличения энергосодержания в пучке следует принимать меры по снижению концентрации пучковой и коллекторной плазмы, образующейся как при ионизации электронным пучком газа, десорбированного с коллектора и трубы дрейфа, так и при плавлении коллектора под действием его бомбардировки пучком электронов. Снижение давления рабочего газа при условии полной компенсации пространственного заряда пучка также является одним из возможных путей увеличения параметров последнего. Поэтому с целью дальнейшего увеличения параметров генерируемого электронного пучка, данная работа направлена на модернизацию источника электронов с сетчатым плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления, транспортировка электронного пучка в котором осуществляется до коллектора в ведущем магнитном поле.

### Основная часть

Эксперименты проводились на модернизированном экспериментальном стенде [5], упрощенная схема которого представлена на рис. 1. В вакуумной камере 1 диаметром 800 мм и длиной 1000 мм на проходном высоковольтном изоляторе закреплен плазменный эмиттер 2, представляющий собой полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 200 мм и длиной 250 мм. На одном из торцов цилиндра по окружности диаметром 150 мм закреплены шесть катодных узлов с иницированием катодного пятна разрядом по поверхности диэлектрика [9, 10]. Магниевые катоды 4 выполнены в виде стержня диаметром 4 мм и длиной 10 мм с аксиальным отверстием

диаметром 1 мм для равномерного напуска в плазменный эмиттер рабочего газа. Внутренняя поверхность плазменного эмиттера играет роль общего полового анода для многодугового разряда. Эмиссионное окно диаметром 140 мм перекрыто мелкоструктурной сеткой 6 из нержавеющей стали. Расстояние между эмиссионной сеткой 6 и фланцем камеры 1 составляет 90 мм. Ускорение

электронов происходит в катодном слое между сеточным эмиссионным электродом, стабилизирующим границу эмиссионной плазмы, и границей анодной пучковой плазмы, положение которой зависит от параметров генерируемого электронного пучка и подчиняется закону «степени  $3/2$ ».

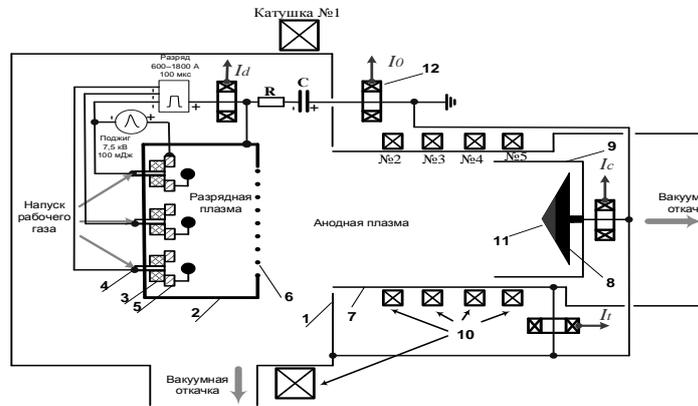


Рис. 1. Схема источника электронов с сетчатым плазменным катодом: 1 – вакуумная камера; 2 – сетчатый плазменный катод; 3 – изолятор; 4 – катод; 5 – поджигающий электрод; 6 – эмиссионная сетка; 7 – труба дрейфа; 8 – коллектор; 9 – цилиндр Фардея; 10 – катушки магнитного поля; 11 – молибденовая вставка; 12 – пояс Роговского

Ускоренные электроны поступают в трубу дрейфа 7 длиной 700 мм и диаметром 160 мм. Транспортировка электронного пучка до коллектора осуществляется в ведущем магнитном поле, которое обеспечивается магнитными катушками К№1÷К№5. В конце трубы дрейфа 7 установлен цилиндр Фардея с водоохлаждаемым медным конусообразным коллектором 8 высотой 100 мм, на вершине которого установлена молибденовая вставка 11 высотой 40 мм, помещенный в металлический стакан диаметром 100 мм высотой 250 мм. Вставка 11 на коллекторе выполнена из молибдена, имеющего сравнительно высокую температуру плавления ( $2620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что позволяет увеличить время до момента образования коллекторной плазмы, вызванной испарением материала коллектора и ионизацией этих паров.

Вакуумная откачка осуществляется турбомолекулярным насосом ТМН-500 со стороны вакуумной камеры. Кроме этого в конструкции макета источника электронов имеется возможность введения дополнительной откачки со стороны коллектора, что в перспективе позволит снизить остаточное давление газа в камере и пространстве дрейфа пучка при работе источника электронов на более высокой частоте следования импульсов до  $1\text{ с}^{-1}$ . Однако в данных экспериментах данная возможность не использовалась.

Конфигурация ведущего магнитного поля, используемая для транспортировки электронного пучка, была оставлена прежней [7] и представлена на рис.2, а характерная осциллограмма тока разряда  $I_d$ , тока в ускоряющем промежутке  $I_o$ , тока на трубу дрейфа  $I_t$ , тока коллектора  $I_c$  и суммы двух последних токов  $I_{\Sigma}=(I_t+I_c)$  представлена на рис. 3. Из осциллограммы видно, что ток  $I_{\Sigma}$  меньше тока  $I_o$ , что связано с потерями тока пучка на

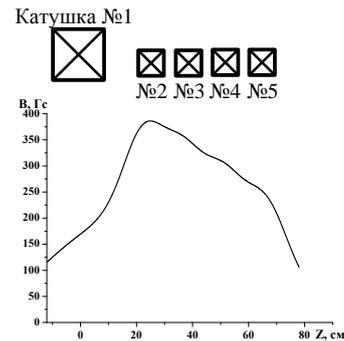


Рис. 2. Конфигурация магнитного поля вдоль оси транспортировки электронного пучка. Координата  $Z=0$  соответствует положению эмиссионной сетки

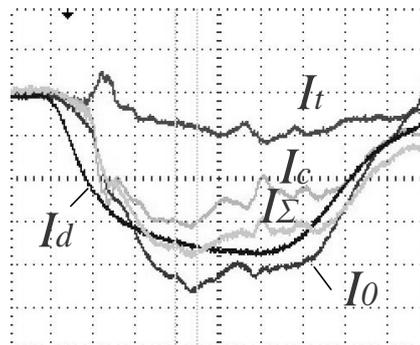


Рис. 3. Характерная осциллограмма токов в источнике электронов при  $U_d=50\text{ кВ}$  и  $p=20\text{ мПа}$  в конфигурации магнитного поля, представленной на рис.2. Масштаб: 100 А/кп., 25 мкс/кп

вакуумную камеру (на осциллограмме не отмечен).

### Заключение

Проведена модернизация источника электронов с сетчатым плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления, направленная на расширение предельных параметров генерируемого электронного пучка. Макет источника введен в эксплуатацию. В результате предварительных экспериментов при  $U_0=50$  кВ получен электронный пучок током 500 А длительностью 150 мкс на полувысоте с энергосодержанием более 3 кДж, что открывает новые возможности для использования таких источников электронов, как в научных, так и технологических целях, например, для модификации поверхности тугоплавких материалов.

### Список литературы

1. Surmeneva M.A., Chudinova E.A., Grubova I.Y., Surmenev R.A., Korneva O.S., Shulepov I.A., Teresov A.D., Koval N.N., Mayer J., Oehr C. // *Ceramics International*. 2016. V. 42. № 1. P. 1470-1475.
2. Gromov V.E., Yurev A.B., Morozov K.V., Ivanov Yu.F. // *The microstructure of quenched rails*. Cambridge international science publishing. 2016. 157 p.
3. Shoshin A.A., Arakcheev A.S., Arzhannikov A.V., Burdakov A.V., Huber A., Ivanov I.A., Kuklin K.N., Polosatkin S.V., Postupaev V.V., Sinitky S.L., Vasilyev A.A. // *Fusion Engineering and Design*. 2016. V. 113. P. 66-70.
4. Бугаев С.П., Крейндель Ю.Е., Щанин П.М. // *Электронные пучки большого сечения*. М.: Энергоатомиздат, 1984. 112 с.
5. Vorob'ev M. S., Gamermaster S. A., Devyatkov V. N., Koval' N. N., Sulakshin S. A., and Shchanin P. M. // *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40. № 6. P. 526-528.
6. Воробьев М.С., Григорьев С.В., Москвин П.В., Сулакшин С.А. // *Изв. ВУЗов. Физика*. 2014. Т. 57. №11/3. С. 199-204.
7. Воробьев М.С., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. // *Труды V Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»*. Улан-Удэ. 2015. С.163-170.
8. Astrelin V.T., Kandaurov I.V., Vorobyov M.S., Koval N.N., Kurkuchekov V.V., Sulakshin S.A., Trunev Yu A. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.03.025
9. Коваль Н.Н., Королев Ю.Д., Пономарев В.Б., Работкин В.Г., Шемякин И.А., Щанин П.М. // *Физика плазмы*. 1989. Т. 15. В. 6. С. 747-752.
10. Козырев А.В., Королев Ю.Д., Шемякин И.А. // *Известия ВУЗов. Физика*. 1994. № 3. С. 6-23.

## ELECTRON SOURCE WITH A MESH PLASMA CATHODE ON THE BASIS OF A LOW PRESSURE MULTIARC DISCHARGE

Maxim Vorobyov, Vladimir Devyatkov, Nikolay Koval, Stepan Sulakshin  
*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch*  
 2/3 Akademicheskoy Avenue, 634055 Tomsk, Russia

vorobyovms@yandex.ru, vlad@opee.hcei.tsc.ru, koval@hcei.tsc.ru, sulakshinsa@yandex.ru

Based on the studies of the limiting parameters of the electron beam generated in the electron source with a mesh plasma cathode on the basis of a low-pressure multi-arc discharge, this source was modernized, aimed at eliminating the possible causes responsible for the occurrence of electrical breakdown of the high-voltage accelerating gap. One of the main causes of such breakdowns is the presence of a high-energy ion flux that interacts not only with the emission electrode, charging dielectric inclusions on it, but also, getting through the cells of the emission mesh into the plasma cathode space, leads to a change in the parameters of the emission plasma, which can lead to a violation of mesh stabilization. That's why the modernization of electron source consisted in the transition to the horizontal transportation of the electron beam, which in the future will allow to increase a drift tube and to reduce the effect of the electron beam interaction with the collector on the ion-electron processes in the accelerating gap. Additional actions have also been taken to reduce the concentration of collector's and beam's plasma. In preliminary experiments with an accelerating voltage of up to 50 kV, an electron beam with a current of 500 A was obtained with a duration of 150  $\mu$ s at half-height, which opens the possibility in the near future of its use, for example, for the surface modification of refractory materials.

## РЕЖИМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКОВ ИОНОВ ИЗ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

В.К. Гончаров<sup>1)</sup>, М.В. Пузырев<sup>1)</sup>, В.Ю. Ступакевич<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, [puzyrev.bsu.by](mailto:puzyrev.bsu.by)

<sup>2)</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, [tv\\_sad@grsu.by](mailto:tv_sad@grsu.by)

Рассмотрены физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия для нанесения нанопленок. Обоснована электрическая схема источника ионов с двумя источниками питания. Источники питания независимы друг от друга.

Ионный источник представляет собой мишень и воздействующее на нее лазерное излучение, подложку и сетку, расположенную между ними. Заряженные частицы (электроны и ионы) из эрозионного лазерного факела движутся на подложку. На подложке осаждается нанопленка за счет потока ионов алюминия.

Методом контроля электронного и ионного токов экспериментально найдены условия, при которых после сетки на подложку движутся заряженные частицы, преимущественно в виде ионов.

Проведены исследования временных характеристик ионных потоков в промежутке сетка-подложка при различных постоянных положительных потенциалах сетки по отношению к подложке и различных плотностях мощности воздействующего лазерного излучения. В наших экспериментах расстояние мишень-сетка составляло 6 см, расстояние сетка-подложка 6 см, прозрачность сетки 86%. В качестве материала лазерной мишени использовался алюминий А7. Плотность мощности лазерного излучения изменялась в интервале  $(2.54 - 5.41) \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Показано, что технологическими режимами осаждения нанопленок можно управлять положительным потенциалом на сетке по отношению к подложке, изменяя величину ионного потока на подложку и его длительность. Кроме того, режимами осаждения нанопленок можно управлять изменением плотности мощности воздействующего лазерного излучения и сопротивлением утечки зарядов с подложки.

### Введение

Одним из методов нанесения нанопленок на различные материалы (подложки) является лазерно-плазменный. Он имеет несколько преимуществ перед другими методами. Это возможность получать плазму практически из любого вещества, стерильность, то есть при нанесении пленок в вакууме лазерное излучение не вносит дополнительных примесей в осаждаемое покрытие. Кроме того, лазерно-плазменный метод позволяет относительно легко автоматизировать процесс нанесения пленок.

### Экспериментальное оборудование

Для воздействия на мишень был использован YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны  $\lambda=1064$  нм и длительностью импульса на полувысоте  $\tau=20$ нс. Мишень устанавливалась под углом 45° к оси лазерного луча. Эксперименты проводились в вакууме при давлении остаточных газов  $1 \cdot 10^{-3}$  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 технического чистого алюминия марки А7. Контроль временных характеристик проводился с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B.

### Результаты и их обсуждение

В [1] показано, что в эрозионном лазерном факеле при воздействии лазерного излучения на графитовую мишень в вакууме формируется двойной электрический слой. Были поставлены эксперименты по зондовым измерениям двойного электрического слоя в эрозионном факеле на различных расстояниях от мишени. Результаты экспериментов изображены на рис. 1.

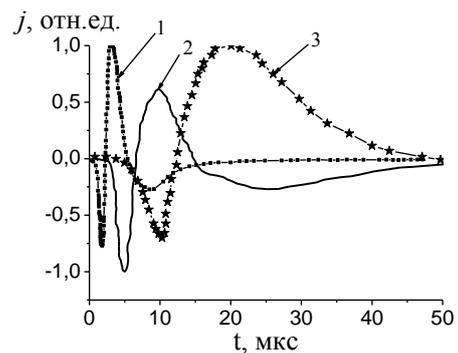


Рис. 1. Кривые изменения тока на зонде на различных расстояниях от поверхности мишени: 1 – 2.5 см; 2 – 6 см; 3 – 12 см

Из рисунка видно, что при расположении зонда на расстоянии 2.5 см от поверхности мишени уже через 1 мкс на зонде появляются электроны, достигая максимума через 2 мкс. После этого электронный ток уменьшается до нуля, и зонд регистрирует ионный ток, который достигает максимума через 3.5 мкс, а через 5 мкс ионный ток исчезает. Начало отсчета совпадает с началом воздействия лазерного импульса. При расположении зонда на расстоянии 6 см и 12 см от поверхности мишени качественно картина не меняется. Однако все процессы регистрируются с некоторой задержкой, определяемой скоростью потока заряженных частиц.

Из экспериментов видно, что скорость ионов для нанесения высокоадгезионных покрытий можно регулировать электрическим потенциалом, поданным на подложку отрицательным по отношению к мишени. Однако в этом случае сложное взаимодействие между этим потенциалом и потенциалами электронного и ионного слоя приводит к сложным колебаниям, и управление ионны-

ми потоками становится непросто. Для устранения этого была предложена электрическая схема с двумя независимыми источниками питания, позволяющая сепарировать ионы и управлять ионными потоками (см. рис. 2).

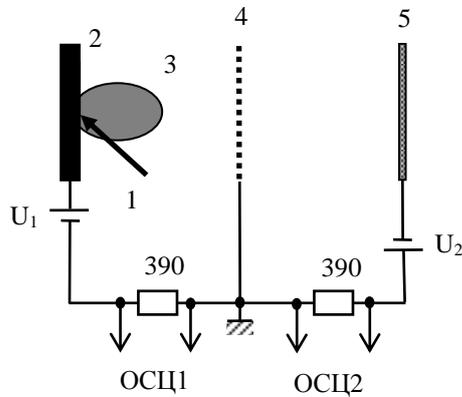


Рис. 2. Схема эксперимента: 1 – лазерное излучение; 2 – алюминиевая мишень; 3 – эрозионный факел; 4 – сетка; 5 – подложка

Экспериментально было показано, что при воздействии импульса неодимового лазера длительностью 20 нс по полувысоте на алюминиевую мишень при плотности мощности  $2.86 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при расстояниях мишень–подложка 12 см, мишень–сетка 6 см достаточно на сетку подавать отрицательный потенциал по отношению к мишени 10 В, чтобы после сетки на подложку формировался поток заряженных частиц преимущественно в виде ионов.

Подавая на сетку положительный различный потенциал по отношению к подложке можно изменять энергию ионов, тем самым регулировать режимы нанесения пленок на различные подложки.

Были проведены эксперименты по воздействию лазерного импульса на мишень из алюминия марки А7. При этом изменялась плотность мощности лазерного излучения и величина положительного потенциала, подаваемого на сетку по отношению к подложке. Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что при малых плотностях мощности воздействующего лазерного излучения ионные потоки на подложку зависят от приложенного потенциала к промежутку сетка – подложка. При этом временная форма импульсов близка к временной форме лазерной плазмы. При увеличении плотности мощности лазерного излучения заметно значительное увеличение ионного потока на подложку.

В наших условиях при воздействии лазерного излучения плотностью мощности  $3.34 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при потенциале между сеткой и подложкой 50 В наблюдается резкое изменение временной формы ионного тока. После достижения максимума ионный ток на подложку не спадает по экспоненциальному закону, а некоторое время стабилизируется во времени. Это может быть связано с тем, что поток ионов вследствие большей ионизации увеличивается, и заряд этого потока начи-

нает компенсировать положительный постоянный заряд, подаваемый на промежуток сетка–подложка. Наступает момент, когда число подлетающих к подложке ионов сравнивается с числом ионов, нейтрализованных через сопротивление утечки.

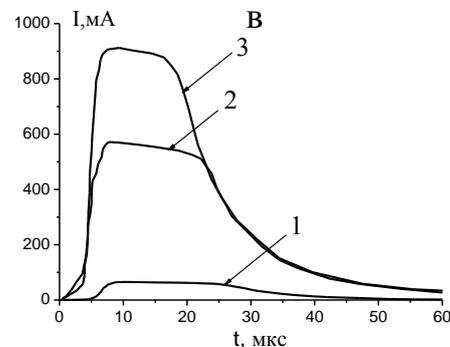
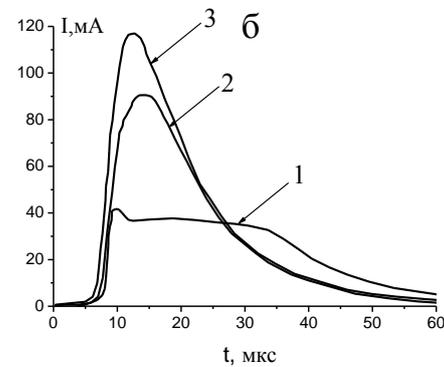
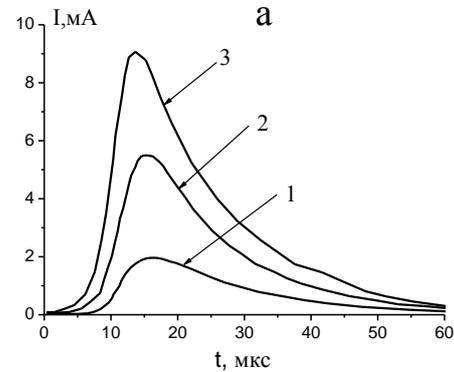


Рис. 3. Зависимость тока на подложке от времени при различных плотностях мощности воздействующего лазерного излучения и различных ускоряющих потенциалах между сеткой и подложкой (отрицательный потенциал на подложке): а –  $2.54 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>; б –  $3.34 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>; в –  $5.41 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, 1 – 50 В, 2 – 200 В, 3 – 400 В. Сопротивление утечки в цепи подложка–сетка 390 Ом

При увеличении постоянного потенциала на промежутке сетка – подложка эффект стабилизации ионного тока пропадает, так как в этом случае потенциал подложки при таких потоках ионов трудно скомпенсировать.

При увеличении плотности мощности лазерного излучения ионные потоки обладают такой величиной, что стабилизация ионного тока наблюдается даже при положительном потенци-

але на промежутке сетка – подложка 400 В. Это объясняется большим потоком ионов на подложку.

Скорость нейтрализации заряда с подложки определяется сопротивлением нагрузки, внутренним сопротивлением источника питания, емкостью подложки и паразитной индуктивностью конструктивных и проводящих элементов. Для проверки этого был проведен эксперимент по снижению сопротивления нагрузки, через которую происходит нейтрализация ионного заряда подложки с 390 Ом до 30 Ом. Результат такого эксперимента приведен на рис. 4.

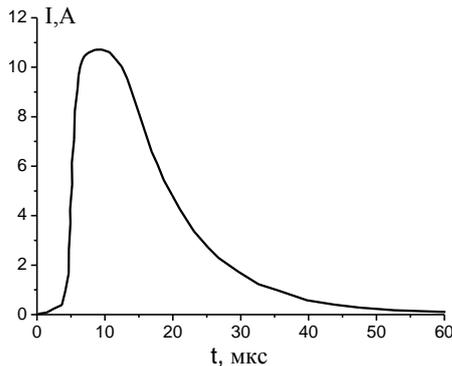


Рис. 4. Зависимость тока от времени при плотности мощности воздействующего лазерного излучения  $5,41 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Ускоряющий потенциал между сеткой и подложкой (положительный потенциал на сетке) – 400 В. Сопротивление нагрузки в цепи подложка-сетка 30 Ом

При потенциале на подложке –400 В по отношению к сетке и плотности мощности воздействующего на алюминиевую мишень  $5,41 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Как видно из рисунка, при уменьшении сопротивления разрядного контура гра-

ничение ионного тока отсутствуют, а токи подложки при этом значительно увеличиваются.

### Заключение

Проведенные эксперименты показали, что из эрозионной лазерной плазмы, подавая отрицательный потенциал на сетку по отношению к мишени, можно после сетки получать поток заряженных частиц, состоящий преимущественно из ионов.

Найдена схема питания двумя источниками промежутков мишень-сетка и сетка-подложка с общей заземленной сеткой. При этом оба источника питания являются независимыми.

Таким образом, технологические режимы нанесения пленок можно регулировать отрицательным потенциалом на сетке по отношению к мишени, получая при этом потоки ионов; изменяя величину положительного потенциала на сетке по отношению к подложке, можно регулировать величину ионного потока на подложку. Кроме того, режимы нанесения различных пленок можно регулировать изменением плотности мощности воздействующего лазерного излучения и сопротивлением утечки зарядов с подложки.

Использование источника ионов с регулируемой энергией дает возможность комплексной обработки подложки. При больших скоростях ионов происходит травление поверхности подложки, при умеренных скоростях – создание псевдодиффузионного слоя и при уменьшении скорости ионов можно получать пленки различной толщины с высокой адгезией.

### Список литературы

1. Аваделькарим О.О., Бай Ч., Капица С.П. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. М.: ИД МАГИСТР-ПРЕСС, 2011. 999с.

## THE FORMATION REGIMES OF IONS FLOW FROM THE LASER PLASMA SOURCE FOR ALUMINIUM NANOFILMS DEPOSITION.

V.K. Goncharov<sup>1)</sup>, M.V. Puzyrev<sup>1)</sup>, V.U. Stupakevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov str., 220045 Minsk, Belarus, puzyrev@bsu.by,

<sup>2)</sup>Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko str., 220023 Grodno, Belarus

Physical processes in aluminum ions laser source for deposition nanofilms have been considered. The electric scheme of an ions source with two power supply is proved. Power supplies are independent from each other.

The ionic source represents a target and the acting laser radiation, the substrate and a grid located between them. From erosive a laser plume charged particles (electrons and ions) move on a substrate. Aluminum nanofilm is deposited on substrate due to an aluminum ions flow.

It has experimentally found conditions under which after a grid on a substrate moves the charged particles flow, mainly in the form of ions by the control method of electronic and ionic currents.

Temporary characteristics of ionic flow in a space a grid-substrate have been determined at various constant positive potentials of a grid in relation to a substrate and various of a power density of the acting laser radiation. In our experiments distance the target-grid was 6 cm, distance a grid-substrate 6 cm, grid transparency 86%. The laser target was aluminum (Al 1070). Laser radiation power density was changed in the interval  $(2.54 - 5.41) \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup>.

It is shown that the technological regimes of nanofilms deposition can be controlled by a positive potential on a grid in relation to a substrate, changing a value ionic flow to a substrate and its duration. Besides, the deposition nanofilms can be controlled by a change of power density of the acting laser radiation and resistance of charges leakage from a substrate.

## НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.В. Грибко<sup>1)</sup>, В.Н. Трушин<sup>2)</sup>, А.С. Маркелов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, 603950 Нижний Новгород, Россия, gribkovladimir@icloud.com

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ, пр. Гагарина 23, 603950 Нижний Новгород, Россия, trushin@phys.unn.ru, alm.nnov@gmail.com

Исследуется возможность формирования профилей поверхности рентгенооптических элементов для решения задач фокусировки и коллимации рентгеновских пучков. Средствами моделирования показана возможность интерактивного управления кривизной профиля поверхности таких элементов с помощью приложения электрического поля к подложке-пьезоприводу, на которой они закреплены. В ходе расчетов показано влияние форм составных частей блока управления сходимостью рентгеновского излучения на исходный профиль и кривизну поверхности рентгенооптических элементов, являющихся их составной частью. В частности, показана возможность получения параболических и эллиптических профилей поверхности рентгенооптических элементов, что может быть использовано при создании адаптивных элементов рентгеновской оптики для двумерной фокусировки и коллимации рентгеновского пучка.

### Введение

Для создания рентгенооптических элементов, решающих задачи коллимации и фокусировки рентгеновского излучения, как правило, используют деформированные кристаллы. Для придания поверхности таких элементов определенного профиля их подвергают неоднородному изгибу. Для этого используют такие способы как, например, упругая деформация [1] или термопластический изгиб [2]. Исследуется также возможность создания фокусирующих и коллимирующих рентгенооптических систем на основе деформируемых кристаллов и периодических структур с переменным периодом [2].

В настоящее время для управления параметрами рентгеновского пучка наряду со стационарными рентгенооптическими элементами все большее применение находят элементы адаптивной рентгеновской оптики [1-6]. Интерактивное управление параметрами сходимости рентгеновского пучка имеет важное значение для исследований в таких областях как медицина, астрономия, исследование биологических объектов, определение реальных структур кристаллов и наноматериалов, а также в микро- и нанoeлектронике. Наиболее активное развитие адаптивной рентгеновской оптики происходит, прежде всего, в астрономии, при разработке рентгенооптических систем для телескопов [1-5], в таких проектах как Smart X-ray Optic [1], Generation-X [5] и др., а также на объектах синхротронного излучения [6].

В данной работе исследуется влияние формы составных частей блока управления сходимостью рентгеновского излучения на исходный профиль и кривизну поверхности рентгенооптического элемента, в качестве которого использовалась монокристаллическая пластина кремния (Si).

### Основная часть

Блок управления сходимости рентгеновского излучения представляет собой систему, состоящую из двух частей: управляющая часть, которая представляет собой плоскопараллельную подложку, выполненную из пьезоматериала, находящаяся между двумя электродами; и рентгенооптический элемент.

В работе проводится расчет изменений профиля и радиуса кривизны поверхности монокристаллической пластины Si в составе блока управления параметрами сходимости рентгеновского пучка. Для этого решались определяющие уравнения пьезоэлектричества совместно с уравнением упругого равновесия.

В качестве среды для моделирования был использован программный комплекс COMSOL Multiphysics. Данный комплекс предназначен для построения сценарных моделей решения дифференциальных уравнений методом конечных элементов.

На рис. 1а показан профиль поверхности монокристаллической пластины Si (размеры пластины составляли 400 мкм – толщина, размеры полуосей основания 4 мм и 5 мм) (а), сформированный в результате воздействия на подложку-пьезопривод толщиной 1 мм с эллиптической формой основания (размер полуосей основания 5 и 10 мм) электрического поля напряженностью 50 В/мм, посредством двух алюминиевых электродов толщиной 20 мкм. Физические характеристики подложки соответствовали пьезокерамике PZT-5H ( $d_{33}=7.41 \cdot 10^{-10}$  Кл/Н).

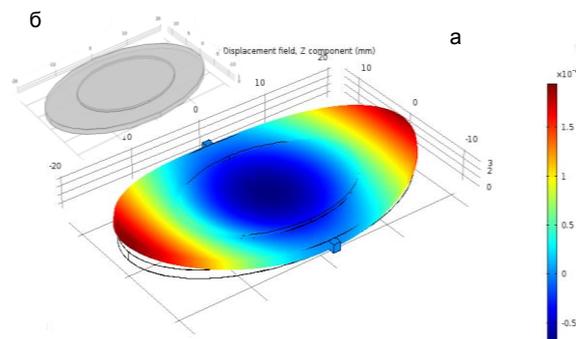


Рис. 1. Профиль поверхности монокристаллической пластины Si (а), сформированный в результате приложения электрического поля к подложке ( $E=50$  В/мм); б – схематичное изображение модельного образца

Поверхность пластины Si в составе блока управления сходимостью рентгеновского излучения (рис. 1а) представляет собой эллипсоид, с локальным радиусом кривизны, рассчитанным в

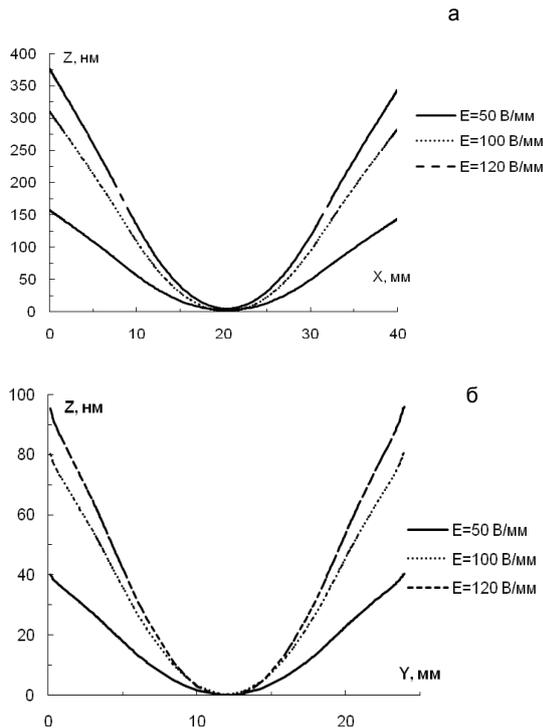


Рис. 2. Сечения профиля поверхности монокристаллической пластины Si, проходящие через центр образца в зависимости от напряженности поля

центре пластины вдоль большей ее полуоси (ось OX, рис. 2а) равным 1.5 м ( $E = 50$  В/мм), 0.8 м ( $E = 100$  В/мм), 0.6 м ( $E = 120$  В/мм), вдоль оси OY (рис 2б) 1.3 м ( $E = 50$  В/мм), 0.9 м ( $E = 100$  В/мм), 0.85 м ( $E = 120$  В/мм).

Аналогичные расчеты были выполнены для образца, подложка которого имела толщину 1 мм основание прямоугольной формы со сторонами 10 мм и 15 мм. Результаты расчетов показали, что в данном случае монокристаллическая пла-

стина Si приобретает профиль параболоида с локальным радиусом кривизны в центре образца, равным 1.25 м в направлении оси OX и 0.8 м в направлении OY. Расчеты проводились для напряженности электрического поля  $E = 50$  В/мм.

### Заключение

Результаты проведенных исследований показали возможность формирования рентгенооптических элементов с заданным профилем и радиусом кривизны их поверхности путем подбора форм составных частей, входящих в блок управления сходимостью рентгеновского излучения и величиной приложенного к подложке электрического поля. В частности, средствами моделирования показана возможность получения параболических и эллиптических профилей поверхности рентгенооптических элементов с возможностью их интерактивной корректировки. Полученные результаты могут быть использованы при создании адаптивных элементов рентгеновской оптики для двумерной фокусировки и коллимации рентгеновского пучка.

### Список литературы

1. Stedman M., Winick G., Brown H. // Workshop on X-Ray Instrumentation for Synchr. Rad. Res., Stanford Linear Accelerator Center. SSRL Rep. 1978. № 78/04. P. VII142.
2. Ахсахалян А.Д., Володин Б.А., Ключенков Е.Б и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 1. С. 172.
3. Weisskopf M.C. // Adv. Space Res. 2003. V. 32. №10. P. 2005.
4. Jansen F. et al. // A&A. 2001. L1-L6.365.
5. Windhorst R.A. et al. // New Astronomy Reviews. 2006. № 50. P. 121.
6. Stoupina S. // Proc. of SPIE. 2016. V. 7803. P. 780307-1.
7. Roche M. // Proc. of SPIE. 2016. V. 9965. P. 99650I-1.

## SOME POSSIBILITIES OF X-RAY OPTICAL ELEMENTS SURFACE PROFILES FORMATION

V.V. Gribko<sup>1</sup>), V.N. Trushin<sup>2</sup>), A.S. Markelov<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State University, 23 Gagarin ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup>Lobachevsky Physical Technical Research Institute, Nizhny Novgorod State University, 23 Gagarin ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Interactive control of the X-ray beam convergence parameters is essential for research in such areas as medicine, astronomy, solid state physics. The most active development of X-ray adaptive optics occurs primarily in astronomy [2-5], in such projects as the Smart X-ray Optic [2], Generation-X [5] etc. and also at synchrotron radiation objects [8]. In these work piezoelectric actuators were used to change and correct X-ray optical element surface profiles.

In this work, the changes in the profile and radius of curvature of the surface of a single-crystal Si plate are computed as a part of the control unit for the parameters of the convergence of the X-ray beam. The X-ray Convergence Control Unit is a system consisting of two parts: a control part that is a plane-parallel substrate made of a piezoelectric material that is located between two electrodes and an X-ray optical element.

The results of the research showed the possibility of the formation of X-ray optical elements with a predetermined profile of the surface by changing the form of the substrate of X-ray convergence control unit. In particular, process of modeling demonstrated the possibility of acquiring parabolic and elliptical surface profiles of x-ray optical elements. The results can be used in the development of adaptive elements of the X-ray optics for collimation and focusing two-dimensional X-ray beams.

## ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ И ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАДИОГРАФА НА ОСНОВЕ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

А.С. Жигалин<sup>1)</sup>, А.Г. Русских<sup>2)</sup>, А.П. Артемов<sup>3)</sup>, А.В. Федюнин<sup>4)</sup>, В.И. Орешкин<sup>5)</sup>

<sup>1-5)</sup> ИСЭ СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск, Россия

<sup>1)</sup>zhigalin@ovpe2.hcei.tsc.ru, <sup>2)</sup>russ@ovpe2.hcei.tsc.ru, <sup>3)</sup>aap545@gmail.com,

<sup>4)</sup>fed@ovpe2.hcei.tsc.ru, <sup>5)</sup>oreshkin@ovpe.hcei.tsc.ru

В работе приводятся результаты экспериментов по созданию плазменного источника излучения с малыми пространственными размерами для импульсной радиографии в мягком рентгеновском диапазоне спектра. Излучающая горячая плазма создавалась при сжатии плазменной струи импульсом тока с амплитудой до  $I_m = 250$  кА и временем нарастания  $T_{\text{фр}} = 200$  нс. Плазменная струя формировалась с помощью импульсного вакуумного дугового разряда плазменной пушки. Для питания вакуумной дуги, формирующей плазменную струю, использовали конденсатор ИК-50-0.25 (разработка ИСЭ СО РАН). Максимум тока дуги составил 35 кА, время нарастания тока 300 нс. Эксперименты проводились с плазменными струями из олова, магния и висмута. Диаметр катода вакуумной дуги составлял 4 мм. При межэлектродном зазоре сильноточного генератора 1.5 мм посередине зазора формировался единичный источник излучения – точечный z-пинч (PZ-пинч). Для струи из олова диаметр излучающей области составлял  $11.5 \pm 3$  мкм, а ее высота  $24 \pm 5$  мкм. Длительность импульса излучения на полувысоте составляла  $2.2 \pm 0.2$  нс. Разработанный метод позволяет проводить радиографические исследования микрообъектов (в том числе, биологических) с пространственным разрешением 10 - 20 мкм и временным разрешением 2 - 3 нс.

### Введение

Проведение физического эксперимента напрямую связано с использованием различного вида диагностик. Одним из важнейших видов диагностики является рентгеновская радиография. Разработки и методы радиографии, описанные в работах [1-6], основаны на использовании источника излучения типа X-пинч. Данный тип нагрузок сильноточных импульсных генераторов тока, представляет собой две или более тонкие проволоочки, скрещенные между собой в форме буквы "X". При пропускании по X-пинчу импульса тока в области перекрестия проволоочек образуется источник мягкого рентгеновского излучения размером несколько мкм и длительностью импульса 1 – 2 нс. Благодаря таким свойствам источник излучения на основе X-пинча может использоваться для рентгеновского зондирования с микронным пространственным и наносекундным временным разрешением. Такая диагностика успешно применяется для исследования быстротекущих процессов, таких как взрыв микропроводников и тонких металлических фольг вакууме.

В ИСЭ СО РАН разработаны компактные сильноточные генераторы с амплитудой импульса тока 200 – 300 кА и временем нарастания 150 – 200 нс [7]. На базе данных генераторов тока было создано несколько модификаций рентгеновских радиографов отличающихся конструкцией излучающей нагрузки. Нагрузками могут быть как традиционные X-пинчи так и PZ-пинчи. Небольшие габариты и вес рентгеновского радиографа существенно расширяет сферу его применения. Возможность транспортировать небольшой генератор и использовать его совместно с другими устройствами открывает возможность проведения целого ряда новых экспериментов по исследованию быстротекущих процессов.

Несмотря на очевидные сильные стороны рентгеновского радиографа, основанного на использовании X-пинча, у него существуют и некоторые недостатки, связанные с трудоемкостью установки нагрузки из микропроводников и необ-

ходимостью перед каждым "выстрелом" вскрывать вакуумную камеру сильноточного генератора. В связи с этим, нами был разработан источник рентгеновского излучения, который может быть использован многократно, без вскрытия вакуумной камеры сильноточного генератора. В разработанном источнике импульсного рентгеновского излучения использован принцип Z-пинча: излучающая горячая плазма создается при сжатии плазменной струи силой Лоренца, возникающей при протекании тока. Для формирования струи использовалась плазменная пушка на основе вакуумного дугового разряда (ВДР), инициируемого пробоем по поверхности диэлектрика в вакууме.

### Экспериментальная установка и схема эксперимента

Источник импульсного рентгеновского излучения PZ - пинч был создан на основе малогабаритного генератора XPG, аналогичного тому, который использовался в [8], состоящего из 4-х конденсаторно - коммутаторных сборок емкостью 250 нФ каждая (разработка ИСЭ СО РАН). Конденсаторы соединены параллельно и, таким образом, общая емкость конденсаторной батареи составляет 1 мкФ. Импульс тока имел амплитуду до 250 кА с фронтом 200 нс при зарядном напряжении 43 кВ. Этот импульс использовался для сжатия плазменной струи, поступающей в межэлектродный промежуток «А-В» через отверстие в заземленном электроде (рис. 1). Для питания вакуумной дуги, формирующей струю плазмы, использовался конденсатор ИК-50-0.25 (разработка ИСЭ СО РАН). Максимум тока дуги составил 35 кА, время нарастания тока 300 нс. Напряжение зарядки 43 кВ. Синхронизация сильноточного генератора XPG и плазменной пушки осуществлялась с помощью внешнего генератора запускающих импульсов ГЗИ-6 (разработка ИСЭ СО РАН).

При зажигании дугового разряда в зазор сильноточного генератора инжектировалась плазмен-

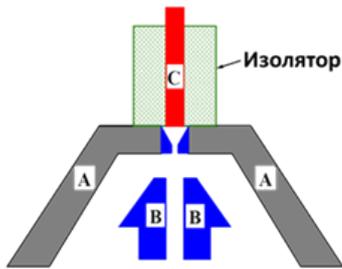


Рис. 1 Принципиальная схема инъекции плазменной струи дугового разряда. С - высоковольтный электрод дугового разряда; В - высоковольтный электрод сильноточного генератора (катод); А – заземленный электрод, являющийся анодом как для дугового разряда, так и для сильноточного генератора XPG

ная струя с массой, достаточной для того, чтобы сжатие произошло вблизи максимума тока генератора. Работа такого устройства проиллюстрирована на рисунке 1. ВДР загорается между высоковольтным электродом «С», который является катодом, и электродом «А». При возникновении в цепи ВДР тока, на поверхности катода возникают катодные пятна, испаряющее и ионизирующее материал катода [9]. Плазменная струя, проходя через отверстие в аноде «А» (0.5 - 1 мм), попадает в межэлектродный зазор сильноточного генератора «А-В» (1.5 мм). После того, как в межэлектродном зазоре сильноточного генератора «А-В» создается плазменный столб с необходимой для эффективного сжатия погонной массой, на электрод «В» подается импульс напряжения сильноточного генератора XPG. Ток, протекающий по изначально ионизированным парам металла, создает силу Лоренца, которая сжимает образующийся столб плазмы, а развитие плазменной неустойчивости типа «перетяжка» обеспечивает образование горячей точки [10], являющейся источником мягкого рентгеновского излучения.

Для того чтобы на длине пинча развивалась только одна такая перетяжка, высота межэлектродного зазора «А-В» должна быть минимальной. Минимальная высота межэлектродного зазора «А-В» определяется минимальным расстоянием, на котором плазма, образуемая на электродах, не успевает закоротить межэлектродный промежуток за время, необходимое для сжатия такого пинча. Кроме того, желательно, чтобы плазма в зазоре состояла только из паров катода ВДР. Для того чтобы в зазор «А-В» поступало минимальное количество вещества испаренного с высоковольтного электрода «В» и земляного электрода «А», в данные электроды были впрессованы молибденовые вставки.

Диаметр катода плазменной пушки «С» составлял 4 мм. Использовались катоды из олова, магния и висмута. В качестве изолятора использовалась высокотемпературная керамика устойчивая к ударным нагрузкам.

### Диагностика

Регистрация тока сильноточного генератора осуществлялась с помощью пояса Роговского. Полупроводниковый алмазный детектор (PCD), расположенный за фильтром из 8 мкм алюминия,

использовался для регистрации временных характеристик излучения пинча. Алюминиевый фильтр использовался для отсека ультрафиолетового излучения.

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы импульса тока и сигнала PCD, полученные в эксперименте с оловянным PZ-пинчем.

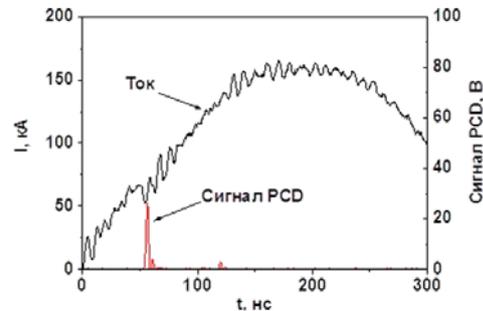


Рис. 2 Типичные осциллограммы импульсов тока и рентгеновского излучения, полученные в экспериментах с оловянным PZ-пинчем

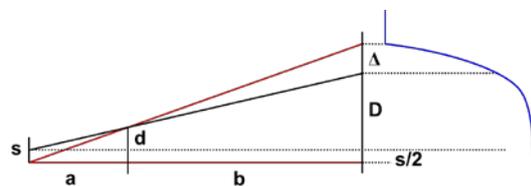


Рис. 3. Схема расчета размера источника по уширению края изображения проволоочки, где  $d$  – диаметр проволоочки,  $a$  – расстояние от источника до проволоочки,  $b$  – расстояние от проволоочки до пленки,  $D$  – идеальное изображение от точечного источника,  $m$  – коэффициент увеличения,  $\Delta$  – уширение края изображения,  $s$  – размер источника

Изображения тестового объекта регистрировались на пленку Микрат-ОРТО в спектральном диапазоне  $h\nu = 0.8-1.55$  кэВ. Данный спектральный диапазон обусловлен окном пропускания фильтра из алюминиевой фольги толщиной 8 мкм и чувствительностью фотопленки. В спектральной области  $h\nu > 2.7$  кэВ, где данный фильтр открывается по уровню 0.1, интенсивность источника излучения PZ-пинча значительно падает.

Размер точечного источника излучения оценивался по размерам области полутени изображения тестового объекта (рис. 3). В качестве тестового объекта использовалась вольфрамовая сетка из проводников диаметром 30 мкм. Как показано на рис. 3, размер области полутени зависит от размера источника и коэффициента увеличения. Коэффициент увеличения в данной схеме составлял  $\approx 11$ . Размер источника определялся по формуле:

$$s = \frac{2 \cdot \Delta \cdot a}{b}$$

### Результаты эксперимента

В таблице 1 приведены данные по разбросу момента генерации излучения  $t_{var}$  относительно начала протекания тока генератора XPG, а также амплитуды  $U_{pcd}$  и значения ширины импульса сигналов PCD измеренные на полувысоте  $t_{pcd}$ .

Таблица 1. Параметры импульса мягкого рентгеновского излучения для исследуемых материалов катодов

Материал	$t_{var}$ , нс	$U_{PCD}$ , В	$t_{pod}$ , нс
Олово	1.8	$22 \pm 7.5$	$2.2 \pm 0.2$
Магний	2.0	$15 \pm 6.3$	$2.4 \pm 0.2$
Висмут	3.7	$10.5 \pm 9.2$	$2.3 \pm 0.2$

Импульс излучения генерировался для всех материалов в первой половине фронта импульса тока. Длительность импульса излучения (ширина на полувысоте сигнала PCD) не зависит от материала катода вакуумной дуги (таблица 1). В тоже время из таблицы видно, что наименьшим разбросом момента генерации рентгеновского излучения относительно начала тока генератора XPG обладают PZ-пинчи на основе олова и магния. А наибольший выход излучения наблюдался для оловянного PZ-пинча.

В таблице 2 приведены результаты измерения размеров источника излучения для исследуемых материалов. Источник мягкого рентгеновского излучения представляет собой микроперетяжку цилиндрической формы, аналогичную тем, что наблюдаются в классических Z-пинчах, поэтому в качестве размеров источника указаны диаметр и высота. Высота – это размер вдоль оси PZ-пинча.

Таблица 2. Размеры источника мягкого рентгеновского излучения PZ-пинча для олова, магния и висмута

Материал	Диаметр, мкм	Высота, мкм
Олово	$11.5 \pm 3$	$24 \pm 5$
Магний	$12 \pm 6$	$23 \pm 7$
Висмут	$11.7 \pm 2$	$23.3 \pm 3$

Из таблицы видно, что размеры источника не зависят от материала катода вакуумной дуги. В тоже время как показано в таблице 1 от материала катода зависит интенсивность импульса излучения, а также стабильность воспроизведения параметров источника излучения от выстрела к выстрелу. С этой точки зрения наилучшим образом себя показали оловянные катоды. Наибольшее количество выстрелов для одного катода без переборки плазменной пушки было получено при работе с оловом. В тоже время катод из олова наиболее прост в изготовлении по сравнению с катодами из магния и висмута.

### Заключение

Проведенные эксперименты по разработке плазменного источника мягкого рентгеновского

излучения на основе дугового разряда и малогабаритного высокопоточного генератора XPG, показали, что данная установка может успешно использоваться для импульсной радиографии.

Продемонстрировано, что при использовании в качестве нагрузки дугового разряда получен единственный источник мягкого рентгеновского излучения субмикронных размеров. Эксперименты показали, что размер источника практически не зависит от материала катода вакуумной дуги, при этом максимальную интенсивность излучения показали катоды из олова. Размер источника при использовании оловянного катода составил  $11.5 \pm 3$  мкм в диаметре и  $24 \pm 5$  мкм в высоту при длительности импульса излучения  $2.2 \pm 0.2$  нс.

Главным преимуществом PZ-пинча по сравнению с X-пинчем является отсутствие необходимости переборки узла нагрузки после каждого “выстрела”. Ресурс работы PZ-пинча без переборки составляет 50 выстрелов. Данный метод позволяет проводить радиографические исследования микрообъектов (в том числе, биологических) с пространственным разрешением 10-20 мкм и временным разрешением 2-3 нс. Относительно не большие размеры и вес высокопоточного генератора XPG позволяют транспортировать его к месту проведения экспериментов и состыковывать с другими установками.

Работа поддержана Российским научным фондом грант № 16-19-10142.

### Список литературы

1. Pikuz S.A., Sinars D.B., Shelkovenko T.A., et al. // JETP Letters. 2002. V. 76. № 8. P. 490–494.
2. Sinars D.B., Shelkovenko T.A., Pikuz S.A. et al. // Phys. Plasmas 2000. V. 7. P. 429.
3. Pikuz S.A., Shelkovenko T.A., Sinars D.B., and Hammer D.A. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2005. V. 33. № 2.
4. Shelkovenko T.A., Sinars D.B., Pikuz S.A., and Hammer D.A. // Physics of Plasmas. 2001. V. 8. № 4.
5. Shelkovenko T.A. and Pikuz S.A., Song B.M. et al. // Physics of Plasmas. 2005. V. 12. 033102.
6. Захаров С.М., Иваненков Г.В., Коломенский А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. С. 1060.
7. Ratahin N.A., Fedushchak V.F., Erfort A.A. et al. // Russ. Phys. J. 2007. V. 50. P. 193.
8. Месяц Г.А., Шелковенко Т.А., Иваненков Г.В. и др. // ЖЭТФ. 2010. № 138. С. 411.
9. Baksht R.B.; Kablambaev B.A.; Razdobarin G.T.; Ratahin N.A. // Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 1979. V. 49. P. 1245–1247.
10. Koshelev K.N., Pereira N.R. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 10. P. 21–44.

## SPATIAL AND TEMPORAL CHARACTERISTICS OF COMPACT X-RAY RADIOGRAPH BASED ON VACUUM ARC DISCHARGE

A.S. Zhigalin<sup>1</sup>), A.G. Rousskikh<sup>2</sup>), A.P. Artyomov<sup>3</sup>), A.V. Fedunin<sup>4</sup>), V.I. Oreshkin<sup>5</sup>)

<sup>1-5</sup>) *Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., Tomsk, Russia,*

<sup>1</sup>) *zhigalin@ovpe2.hcei.tsc.ru,* <sup>2</sup>) *russ@ovpe2.hcei.tsc.ru,* <sup>3</sup>) *aap545@gmail.com,*

<sup>4</sup>) *fed@ovpe2.hcei.tsc.ru,* <sup>5</sup>) *oreshkin@ovpe.hcei.tsc.ru*

The paper presents the experimental investigation of a plasma radiation source with small spatial dimensions (a Point Z-pinch) for pulsed radiography in the soft X-ray spectral range. Radiating hot plasma is a result of a plasma jet implosion. To implode plasma jet we used a current pulse with amplitude  $I_m = 250$  kA and rise time  $T_r = 200$  ns. The arc current amplitude was 35 kA. The arc current rise time was 300 ns. The experiments have been performed with tin, magnesium and bismuth plasma jets. The vacuum arc cathode diameter was 4 mm. A single radiation source was formed into an high-current generator interelectrode gap of 1.5 mm. When a tin plasma jet was used, the diameter of the radiating region was  $11.5 \pm 3$   $\mu$ m, and its height was  $24 \pm 5$   $\mu$ m. The x-ray pulse FWHM was  $2.2 \pm 0.2$  ns. The developed method makes it possible to conduct radiographic studies of microobjects (including biological) with a spatial resolution of 10-20  $\mu$ m and a temporal resolution of 2 - 3 ns.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПО-ТОМОГРАФИИ

Д.А. Золотов<sup>1)</sup>, В.Е. Асадчиков<sup>1, 2)</sup>, А.В. Бузмаков<sup>1)</sup>, Д.А. Елфимов<sup>1, 2)</sup>, Ф.Н. Чуховский<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия

<sup>2)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, zolotovden@crys.ras.ru, asad@crys.ras.ru, buzmakov@gmail.com, elfimow.den2011@yandex.ru, f\_chukhov@yahoo.ca

В работе представлены результаты изучения пространственного расположения одиночных линейных дефектов в монокристалле Si методом рентгеновской топо-томографии с использованием лабораторных и синхротронных рентгеновских источников. Описаны методики проведения экспериментов и процедура восстановления 3D-изображения дислокационных полупетель вблизи поверхности кристалла Si. Оценены размеры наблюдаемых линейных дефектов и проведено их компьютерное моделирование на основе численного решения уравнений Такаги-Топена.

## Введение

В наши дни развитие микро- и наноэлектроники, создание новых высокоэффективных полупроводниковых и микрорезистивных устройств приводит к значительному повышению требований к качеству исходных материалов. На производственной стадии проблема наличия дефектов в кристаллической структуре является актуальной. Дефекты структуры полупроводниковых материалов приводят к уменьшению срока службы и ухудшению качества микрорезистивных приборов и полупроводниковых микросхем. Одной из основных задач, стоящих перед производителями, является разработка новых и совершенствование уже используемых высокоразрешающих методов выявления и исследования дефектов кристаллической структуры. Для оценки структурного совершенства обычно применяются методы электронной микроскопии, либо различные рентгеновские методы. Преимущество последних состоит в том, что они позволяют получать информацию о структуре материалов в сравнительно большом их объеме, и, кроме того, являются неразрушающими.

Одним из наиболее перспективных и в то же время доступных методов исследования является метод рентгеновской топо-томографии [1-3]. Основная идея метода состоит в следующем. Исследуемый кристалл вращается вокруг нормали к отражающей плоскости, и при этом одновременно регистрируется набор дифракционных топограмм. Затем с помощью алгоритмов, применяемых в рентгеновской микротомографии, можно восстановить трехмерное расположение дефектов в кристалле. Таким образом, можно не только выявлять несовершенства кристаллической структуры, но и наглядно получать их пространственное расположение в объеме кристалла.

Целью данной работы являлось обоснование возможности исследования единичных дефектов методом рентгеновской топо-томографии в лабораторных условиях на примере кристалла Si. Ставилась задача провести сравнение получаемых нами экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования. Это моделирование основывается на численном решении

уравнений Такаги-Топена с применением дискретной треугольной сетки.

## Экспериментальная часть

В настоящее время методики выращивания кристаллов кремния позволяют получать полностью бездефектные образцы. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран бездефектный монокристалл кремния с ориентацией (111) с искусственно введенными одиночными дислокациями. Для введения дислокаций применялся метод четырех-опорного изгиба [4].

Для исследования введенных дислокаций в данной работе была использована экспериментальная установка для рентгеновской топо-томографии, которая представляет собой модифицированный лабораторный рентгеновский дифрактометр (рис. 1.).

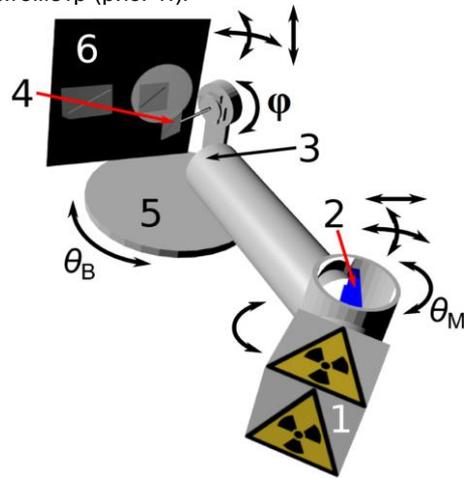


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 - рентгеновская трубка; 2 - кристалл-монокроматор; 3 - трубчатый коллиматор; 4 - кристаллический образец с дислокациями на гониометрической головке; 5 - гониометр; 6 - CCD-детектор

Источником излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом ( $\text{MoK}_\alpha$ ) и размером фокуса  $0.4 \times 12 \text{ мм}^2$ . Следует отметить, что в некоторых экспериментах использовалось полихроматическое излучение, при этом монокроматором являлся изучаемый образец.

Кристалл кремния крепился на гониометрической головке (рис. 1, поз. 4) таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции  $h$  [2-20] путем наклона ее в горизонтальной плоскости по отношению к падающему излучению, в нашем случае равный углу Брэгга,  $\theta_B=10.66^\circ$ . Вращение гониометра осуществлялось с помощью шагового двигателя, управляемого с компьютера, с угловым шагом в  $\varphi=2^\circ$  в диапазоне от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ . Получение топограмм осуществлялось с помощью CCD-детектора прямого счета размером  $1152 \times 520$  пикселей, размер одного пиксела  $9 \times 9$  мкм<sup>2</sup>. Общее время экспозиции одной топограммы составило 250 с (рис. 2).

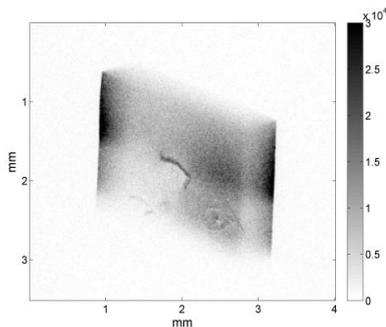


Рис. 2. Пример получаемых в ходе эксперимента проекционных топограмм области кристалла с одиночными дислокациями. Шкала интенсивности представлена в отсчетах детектора

### Результаты исследования

Реконструкции по полученным экспериментальным данным проводилась с помощью алгебраического метода SART [5]. Метод SART, часто применяющийся нами в традиционной абсорбционной томографии, основан на решении системы линейных уравнений методом последовательных приближений, вычисляемых (при восстановлении структуры объекта) проекций к полученным в эксперименте. Для применения этого метода в томотографии необходимо описать систему уравнений в геометрии, где рентгеновский пучок можно считать параллельным, а ось вращения объекта наклонена к нему под углом Брэгга (то есть реальный пучок заменяется на виртуальный, отклоненный от реального на двойной брэгговский угол). Стоит отметить, что использование алгебраического метода реконструкции позволило использовать проекции только при такой ориентации кристалла, когда поглощение  $\mu t$  ( $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $t$  – толщина кристалла вдоль хода лучей) не превышает значения 3.

Таким образом, принимая во внимание последнее обстоятельство, можно использовать томографический подход для восстановления в приближении слабого поглощения. Результаты восстановления представлены на рисунке 3.

Полученный объем данных позволяет более детально изучить строение дислокаций. Проведенные оценки показывают, что глубина залегания дефекта не превышает 150 мкм. Ее общая

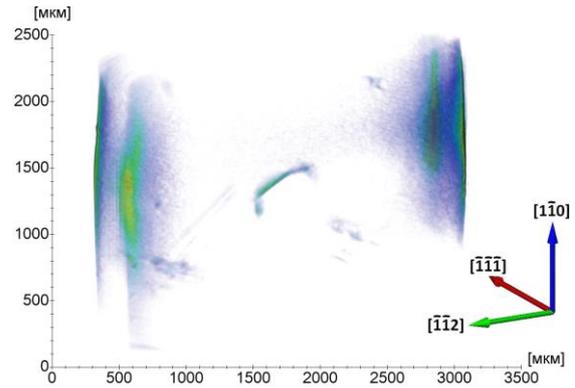


Рис. 3. Результат восстановления отражательной способности кристалла, содержащего одиночные полупетли

протяженность составляет  $\sim 700$  мкм, длина среднего участка в направлении  $\sim 350$  мкм.

Очевидно, что уточнение этих параметров требует более высокого пространственного разрешения и применения более мощных источников рентгеновского излучения. Однако для ряда практических задач, связанных с выявлением пространственного расположения дефектов и их изменений при различных воздействиях полученное разрешение на уровне 10 мкм является достаточным [6].

Принято считать, что дислокационная полупетля состоит из трех линейных участков, образуя полигональную дислокацию. В работе [4] показано, что в кристалле кремния после технологии четырех-опорного изгиба зарождаются гексагональные полупетли, векторы Бюргерса которых могут быть направлены вдоль направлений [0-11] или [-101]. Тогда они выходят на поверхность либо двумя 60-градусными, либо 60-градусными и винтовым сегментами (рис. 4).

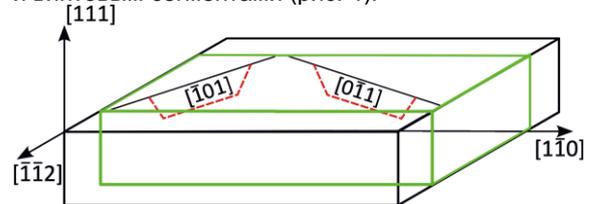


Рис. 4. Схема образования 2-х типов дислокационных полупетель в кристалле кремния

Для определения вектора Бюргерса исследуемой дислокационной полупетли на синхротронном источнике ANKA (г. Карлсруэ, Германия) с применением полихроматического пучка с энергией пучка от 6 до 40 кэВ была получена лауэграмма исследуемого кристалла (рис. 5). Съемка производилась на рентгеновскую пленку с пространственным разрешением 1 мкм. Данный подход позволяет получить одновременно несколько дифракционных изображений от кристалла, в том числе и от плоскостей, в которых расположена дислокация.

Для получения увеличенных изображений отдельных рефлексов с пленки был применен оптический микроскоп. Для идентификации полученных лауэ-пятен использовалась программа

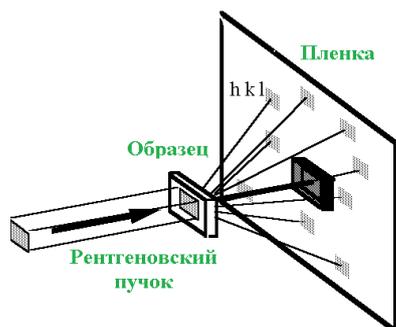


Рис. 5. Схема эксперимента для определения векторов Бюргера

LauePT [7]. Программа по заданным параметрам кристалла, спектра синхротронного пучка, размера падающего на образец пучка, размера пленки и геометрии эксперимента рассчитывает пространственное расположение возможных дифракционных отражений. Анализ полученных данных позволил установить направление вектора Бюргера линий дислокации для трех ее участков (рис. 6).

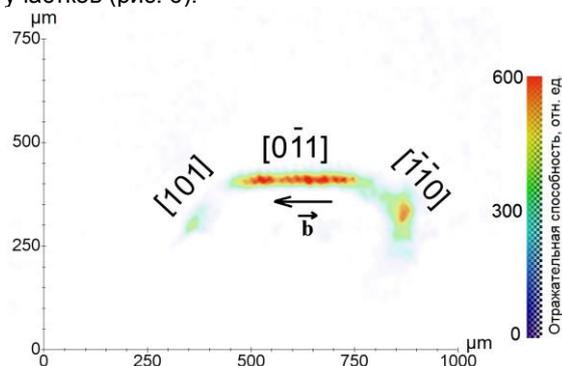


Рис. 6. Сечение плоскости скольжения (-111), в которой расположен дефект

Кроме того, удалось установить, что исследуемый дефект не является единственной дислокацией, а представляет собой пучок из близко лежащих восьми дислокаций.

В последние десятилетия для расшифровки экспериментальных изображений и получения количественных оценок полей смещений все чаще прибегают к использованию компьютерных технологий. Для интерпретации экспериментальных данных полученные двумерные изображения сравниваются с их изображениями, рассчитанными с применением компьютерного моделирования. Нами была разработана математическая модель формирования наклонных изображений, отвечающих в методе рентгеновской топомографии вращению образца вокруг вектора дифракции  $h$  на основе численного решения уравнений Такаги-Топена [8]. Принимая во внимание полученные экспериментальные данные, был проведен расчет отдельных прямолинейных участков дислокационной полупетли с пространственным разрешением 10 мкм.

### Заключение

Таким образом, нами продемонстрирована возможность применения метода топомографии в лабораторных условиях для исследования пучка близко расположенных дислокаций. А также разработан пакет программ для их моделирования на основе численного решения уравнений Такаги-Топена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI61614X0005).

### Список литературы

1. Ludwig W., Cloetens P., Härtwig J. et al. // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 602.
2. Hanschke D., Helfen L., Altapova V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 244103.
3. Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 426.
4. Ерофеев В.Н., Никитенко В.И., Половинкина В.И. и др. // Кристаллография. 1971. Т. 16. №1. С. 191
5. Andersen A.H., Kak A.C. // Ultrason. Imag. 1984. V. 6. P. 81.
6. Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Елфимов Д.А., и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 12.
7. Huang X. R. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 926.
8. Беседин И.С., Чуховский Ф.Н., Асадчиков В.Е. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 365.

## THE STUDY OF SPATIAL LOCATION OF SINGLE DISLOCATIONS IN SILICON CRYSTALS BY X-RAY TOPO-TOMOGRAPHY DATA

Denis Zolotov<sup>1)</sup>, Victor Asadchikov<sup>1, 2)</sup>, Alexey Buzmakov<sup>1)</sup>, Denis Elfimov<sup>1, 2)</sup>, Felix Chukhovskiy<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky ave., 119333 Moscow, Russia

<sup>2)</sup>Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia  
zolotovden@crys.ras.ru, asad@crys.ras.ru, buzmakov@gmail.com,  
elfimow.den2011@yandex.ru, f\_chukhov@yahoo.ca

The spatial arrangement of single linear defects in Si single crystal has been investigated by X-ray topo-tomography using laboratory and synchrotron X-ray sources. The experimental technique and the procedure of reconstructing a 3D image of dislocation half-loops near the Si crystal surface are described. The sizes of observed linear defects are estimated and their computer simulation based on the numerical solution of the Takagi-Taupin equations was performed.

## ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫЕ ПУЧКИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ГАЗОВ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ИОННО – ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

Т.В. Коваль<sup>1)</sup>, А.И. Рябчиков<sup>2)</sup>, А.И. Иванова, Д.О. Сивин, А.Э. Шевелев, С.М. Кулигин  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия

<sup>1)</sup>tvkoval@mail.ru, <sup>2)</sup>ralex@tpu.ru

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния параметров плазмы и частотно- импульсных характеристик потенциала смещения на формирование, транспортировку и фокусировку ионных пучков титана и азота высокой интенсивности (с плотностью ионного тока свыше  $1 \text{ A/cm}^2$  и импульсной плотностью мощности  $2.6 \text{ кВт/см}^2$ ). Показано существенное влияние длительности импульса смещения на формирование ионного пучка и концентрации плазмы в пространстве дрейфа пучка на распределение и величину ионного тока на коллекторе.

### Введение

Ионная имплантация является одним из наиболее важных инструментов, применяемых для модификации поверхностных слоев материалов с целью улучшения их физико-химических и эксплуатационных характеристик. При ионной имплантации используются пучки металлических или газовых ионов с энергий 1-100 кэВ при средних плотностях тока  $1-100 \text{ мкА/см}^2$ , глубина модифицированного слоя - до 1 мкм. В традиционных методах лучевой ионной имплантации высокоэнергетические ионные пучки формируются путем экстракции ионов и их последующего ускорения в высоковольтных системах, состоящих из массива потенциальных сеточных электродов. В последние годы активное развитие получили методы плазменно-иммерсионной ионной имплантации [1, 2], заключающиеся в непосредственной экстракции ионов из плазменного объема и их ускорении в высоковольтном слое пространственного разделения зарядов, обеспечиваемого приложением постоянных или импульсно-периодических потенциалов смещения отрицательной полярности к подложке.

Во многих приложениях ионной имплантации существует потребность в высокой дозе имплантируемых ионов металлов и газов, а, следовательно, и в высокой плотности ионного тока. Одним из возможных источников ионов металлов является плазма вакуумно-дугового разряда, однако, наряду с плотным направленным потоком плазмы проводящего материала, формируется поток макрочастиц материала катода. В данной работе представлен инновационный подход к формированию интенсивных пучков ионов металлов и газов с высокой плотностью ионного тока на мишени при использовании как газовой плазмы дугового источника с накаливаемым катодом, так и металлической вакуумно-дуговой плазмы с оригинальной высокоэффективной системой, исключающей попадание макрочастиц в зону ионного пучка на мишени. Метод формирования ионного пучка с высокой интенсивностью исследован в работах [3, 4] и основан на сочетании плазменно-иммерсионного подхода при экстракции и ускорении ионов из плазмы с последующей баллистической фокусировкой пучка. Система представляет собой суперпозицию сеточного электрода, выполненного в форме поверх-

ности второго порядка с пространством баллистической фокусировки и транспортировки пучка в виде цилиндра, погруженных в плазму. Выпуклая форма сеточного электрода, при определенных условиях, может обеспечить баллистическую фокусировку ионного пучка, эффективность фокусировки и транспортировки которого в значительной мере зависит от условий нейтрализации их пространственного заряда в пространстве дрейфа.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому моделированию влияния параметров плазмы и частотно импульсных характеристик потенциала смещения на формирование, транспортировку и фокусировку ионных пучков титана и азота высокой интенсивности.

### Результаты экспериментальных исследований

Для формирования плотной металлической плазмы применялся непрерывный вакуумно-дуговой испаритель. Водохладаемый титановый катод располагался на оси симметрии аксиального магнитного поля напряженностью порядка 60 Гс, ток дугового разряда составлял 160 А. Металлический сеточный электрод в виде части сферы устанавливался по оси симметрии катода на расстоянии 40 см от его торцевой поверхности. Плазма азота генерировалась при использовании дугового источника с накаливаемым катодом ПИНК [5] с током разряда 20 А. В экспериментах был использован сеточный электрод с радиусом кривизны 7.5 см, он был электрически соединен с цилиндрической частью, образуя внутри системы эквипотенциальное пространство дрейфа для баллистической фокусировки ионного пучка, сформированного вблизи сеточного электрода. Сеточный электрод и коллектор или держатель образцов подключались к высокочастотному короткоимпульсному генератору смещений отрицательной полярности с возможностью варьировать амплитуду импульса от 1.2 до 2.6 кВ, длительность импульса от 1 до 9 мкс, при фиксированной частоте следования импульсов 100 кГц. Измерение тока на коллектор осуществлялось с помощью пояса Роговского. На оси симметрии устанавливался металлический диск радиусом 2 см для предотвращения прямого пролета макро-

стиц вакуумной дуги на мишень. Характерные осциллограммы импульсов тока для пучков ионов титана и азота при потенциале смещения  $\varphi = -2.6$  кВ и длительностях импульсов 2, 4, 6 и 8 мкс, представлены на рис. 1а и 1б.

Осциллограммы тока ионов титана (рис. 1а) демонстрируют существенное влияние длительности импульса смещения на формирование ионного пучка. При длительностях импульсов смещения 2 и 4 мкс формируются ионные пучки с током, достигающим 0.8 А. Выброс на переднем фронте импульсов обусловлен наличием индуктивности пояса Роговского. Задержка импульсов тока обусловлена как процессом формирования слоя разделения заряда вблизи сеточного электрода, погруженного в плазму, так и временем пролета ионов до коллектора. Увеличение длительности импульса смещения более 6 мкс приводит к снижению амплитуда импульса тока в начале импульса в несколько раз и увеличению времени формирования пучка (рис. 1а).

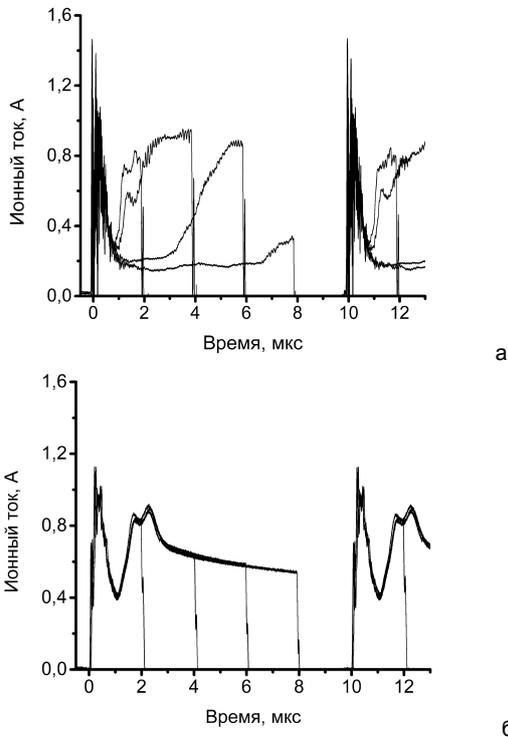


Рис. 1. Характерные осциллограммы импульсов тока для пучков ионов титана (а) и азота (б)

Характерное распределение плотности тока ионов титана при длительности импульса потенциала смещения 4 мкс и частоте 100 кГц, определенное с помощью тепловизора по изменению тепловых полей быстро нагреваемой вольфрамовой фольги, представлено на рис. 2. Полученное интегральное распределение указывает на влияние пространственного заряда ионного пучка на эффективность его фокусировки.

В случае плазменного потока, формируемого источником ПИНК, наблюдается высокая стабильность импульсов тока ионов азота и хорошая повторяемость формы импульсов при различных длительностях напряжения смещения (рис. 1б). При увеличении давления остаточного газа в ка-

мере до 0.4 Па ионный пучок устойчиво формируется и фокусируется даже при длительностях импульсов 8 мкс.

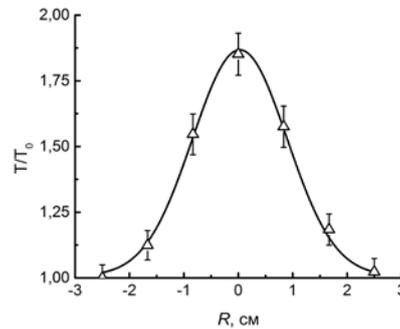


Рис. 2. Относительное распределение тепловых полей вольфрамовой мишени после облучения ионами титана

### Результаты расчетов

Аналитические и численные расчеты (PIC code KARAT [6]) показали, что при  $U=2.6$  кВ и  $n=5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup> ширина слоя  $s=0.4$  см, время формирования ионного слоя  $\sim 100$  нс, плотность ионного тока – 0.01 А/см<sup>2</sup>.

Если частота повторения импульсов достаточно велика, то может быть недостаточно времени между импульсами для заполнения плазмой пространства дрейфа пучка. Скорость направленного движения металлической плазмы  $\sim 1.5 \cdot 10^6$  см/с и при скважности импульсов 2 мкс плазменная граница находится на расстоянии  $\sim 3$  см от эмиссионной сетки. Распределение плазмы в пространстве дрейфа пучка определяется как дрейфовой скоростью плазмы, так и диффузионным процессом, связанным с градиентом концентрации. На рис. 3 показана расчетная область пространства дрейфа.

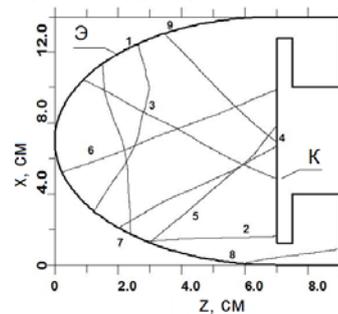


Рис. 3. Геометрия расчетной области и траектории некоторых ионов пучка; Э – эмиссионный электрод, К – коллектор

В титановой плазме  $\sim 75$  % двухзарядных и 25 % однозарядных положительных ионов. Концентрация плазмы на порядок превышает концентрацию пучка, однако, плотность тока пучка нейтрализованного по заряду зависит от расстояния до мишени как  $1/r^2$  в сферической геометрии и  $1/r$  в цилиндрической. Поэтому при инъекции фокусируемого пучка формируется потенциальная яма, в которую захватываются плазменные электроны, и на определенном расстоянии (зависящем от плотности плазмы) формируется виртуальный анод. Часть отраженных ионов от минимума потенциала попадает на сетку, увеличивая

ее ток, а другая проходит в разрядную область, уменьшая плотность тока в ионном слое, что приводит к колебаниям эмиссионной плазменной границы и тока пучка.

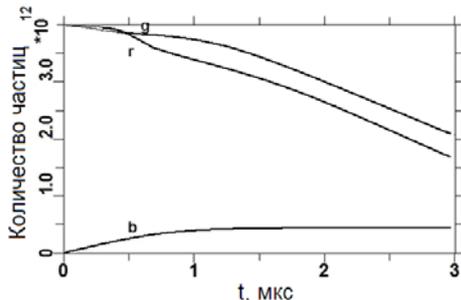


Рис. 4. Динамика числа заряженных частиц в пространстве дрейфа пучка: g и r – плазменные электроны и ионы, b – ионы пучка

При плотности плазмы  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  на рис. 4 показано изменение во времени числа заряженных частиц в канале транспортировки. Установившееся через 0.5 мкс равновесие между заряженными частицами определяет выход тока на стационар, распределение плотности тока пучка которого на мишени имеет максимум в центре мишени (рис. 5).

На формирование пучка и динамику тока коллектора оказывают влияние процессы ионизации остаточного газа плазменными и вторичными электронами, захваченными в потенциальную яму. Вторичные электроны, образованные в результате ионно-электронной эмиссии с поверхности коллектора, дополнительно компенсируют пространственный заряд транспортируемого ионного пучка.

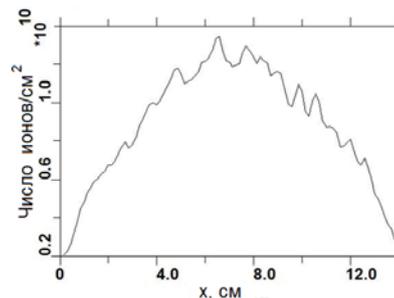


Рис. 5. Распределение плотности ионов пучка на коллекторе

### Заключение

Экспериментальное и теоретическое исследование показало, что длительность импульса смещения и концентрация плазмы в пространстве дрейфа пучка существенно влияют на формирование ионного пучка и ток на коллекторе. Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант 17-19-01169.

### Список литературы

1. Conrad J.R., Radtke J.L., Dodd R.A. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4591.
2. Арбузов Н.М., Ваулин В.А., Исаев Г.П. и др. // Патент СССР № 1412517. 1990. Бюл. № 33.
3. Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V. // Vacuum. DOI: 10.1016/J.Vacuum.2017.03.011Document.
4. Рябчиков А.И., Пананьин С., Дектярев С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2017. (Принята в печать).
5. Goncharenko I.I., Grigoriev S.V., Lopatin I.V., Koval N.N. et al. // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 169-170. P. 419-423.
6. Tarakanov, V.P. User's manual for code KARAT. Springfield. VA: Berkley Research. 1992.

## HIGH INTENSITY, LOW ION ENERGY BEAMS OF METALS AND GASES FOR ION BEAM MODIFICATION OF MATERIALS

Tamara Koval<sup>1</sup>), Alexander Ryabchikov<sup>2</sup>), Anna Ivanova, Denis Sivin, Alexey Shevelev, Sergey Kuligin  
National Research Tomsk Polytechnic University  
30 Lenina ave., 634050 Tomsk, Russia  
<sup>1</sup>)tkoval@mail.ru, <sup>2</sup>)ralex@tpu.ru

This investigation presents the results of the development of a vacuum arc discharge-based repetitively pulsed high-current low-energy ion beam formation for material surface modification. A DC vacuum arc was used to produce a metal plasma flow. A plasma immersion approach was used for high-frequency short-pulse metal ion beam formation. A grid hemisphere with radii of 5, 7.5 or 10.5 cm was immersed in a titanium vacuum-arc plasma. Bias pulses with an amplitude in the range of 1–2.6 kV, pulse duration in the range of 2–8  $\mu\text{s}$ , and pulse repetition rate of  $10^5$  pulses per second were applied to the grid. A repetitively pulsed mode of negative bias formation provided a possibility to increase the amplitude of bias up to several kilovolts and to focus ion beams with ion space charge neutralisation. The influence of bias pulse amplitude and duration on the parameters of formed ion beams was investigated. Titanium ion beams with a current density of more than  $1 \text{ A/cm}^2$  and a pulsed ion beam power density up to  $2.6 \text{ kW/cm}^2$  were obtained. The possibility of macroparticle-free high-intensity ion beam formation for surface modification of materials was demonstrated. Experimental and theoretical studies have shown that the duration of the bias pulse and the plasma density in the drift space of the beam significantly affect the ion beam transportation and the current density at the collector.

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant 17-19-01169.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Т.В. Коваль<sup>1)</sup>, А.Д. Тересов<sup>2)</sup>, П.В. Москвин<sup>2)</sup>, Чан Ми Ким Ан<sup>1)</sup>, Н.Н. Коваль<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, tvkoval@mail.ru, tranmykiman@gmail.com

<sup>2)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск,  
Россия, tad514@sibmail.com, pavelmoskvin@mail.ru, koval@hcei.tsc.ru

С помощью высокоскоростного инфракрасного пирометра проведены измерения температуры поверхности образца из титанового сплава ВТ1-0 в процессе импульсного электронно-пучкового воздействия с разной плотностью энергии в импульсе. Численное моделирование тепловых полей для тех же условий показало хорошее сходство с экспериментальными данными и подтвердило, что скорость нагрева поверхности определенным образом зависит от основных характеристик электронного пучка, а кристаллизация поверхности титанового сплава ВТ1-0 происходит при температуре ниже температуры плавления на  $\approx 280^\circ\text{C}$ .

### Введение

Механические и эксплуатационные свойства материалов во многом определяются режимом термического воздействия, а также такими характеристиками материала, как величина максимальной температуры нагрева, термический цикл, скорости плавления и кристаллизации [1]. Поэтому измерение температуры поверхности при высокоскоростном воздействии электронного пучка открывает возможности, как изучения процессов нагрева, плавления, испарения материалов, так и управления технологическими параметрами модификации с целью получения заранее заданных свойств материалов после электронно-пучковой модификации.

Импульсная электронно-пучковая установка «СОЛО», разработанная и изготовленная в Институте сильноточной электроники СО РАН, используется для модификации поверхности различных материалов и изделий [2]. В ее основе лежит электронный источник с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы катодной плазмы [3], способный генерировать импульсный электронный пучок с длительностью импульса (20-200) нс, током (20-300) А, энергией электронов (5-25) кэВ, плотностью энергии в импульсе до 100 Дж/см<sup>2</sup>, частотой следования импульсов (0.3-20) с<sup>-1</sup>. Воздействие импульсного электронного пучка на поверхность металлического материала позволяет достигать скоростей нагрева поверхностного слоя – 10<sup>8</sup> К/с, охлаждения – (10<sup>6</sup> – 10<sup>7</sup>) К/с, что ведет к выглаживанию поверхности, импульсной закалке из расплавленного состояния и, как следствие, к существенному улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств материалов и изделий в целом.

Математическое моделирование тепловых процессов включает в себя построение физико-математической модели, адекватной условиям эксперимента. Совместная работа экспериментаторов и теоретиков позволяет осуществить предварительный анализ технологического процесса и исследовать отдельные его стадии. Численное моделирование позволяет провести детальный

анализ процессов теплового воздействия, использующего энергию электронного пучка, определить температуру фазового перехода.

В работе приводятся результаты измерений температуры поверхности титана в импульсе высокоскоростного воздействия электронного пучка и численного моделирования этого процесса.

### Методика эксперимента

В качестве материала для импульсных температурных измерений использовался образец из технического чистого титана ВТ1-0 размерами 12×12×4 мм с температурой плавления 1668°C, который фиксировался на поверхности стола-манипулятора с помощью тонких полосок из нержавеющей фольги для уменьшения тепловых потерь в процессе измерений. Образец помещался в вакуумную камеру импульсной электронно-пучковой установки «СОЛО». Для перемещения образцов внутри камеры и позиционирования под пучком использовался двухкоординатный программируемый манипулятор.

Для импульсного измерения температуры на поверхности титановых образцов применялся высокоскоростной инфракрасный пирометр Kleiber KGA 740-LO, соединенный гибким волноводом с объективом LVO 25 с возможностью настройки фокусировки и расстояния до поверхности излучения (рис. 1). Диапазон измерения температур пирометром составлял (300-2300)°C в спектральном диапазоне (2-2.2) мкм. Объектив пирометра с помощью специально изготовленного манипулятора помещался внутрь вакуумной камеры, но при этом находился под атмосферным давлением. Для герметизации объектива и обеспечения возможности регистрации температуры внутри вакуумной камеры использовалось кварцевое стекло марки KB толщиной 1.5 см, прозрачное для заданного спектрального диапазона. Пирометр имеет аналоговый выход (0 - 10) В, сигнал с которого регистрировался с помощью осциллографа Tektronix TDS 1001В. Для калибровки показаний пирометра использовалась хромель-алюмелевая термопара, закрепленная с помощью точечной сварки на обратной поверхности образца, чтобы не допустить

прямого попадания электронного пучка на термопару. Показания напряжения с термопары снимались с помощью мультиметра Fluke 175. Точность наведения объектива и площадь излучающей поверхности контролировалась с помощью обратного светового луча. Так как объектив располагался под углом к поверхности образца, то излучающая поверхность представляла собой эллипс 4×8 мм, размер образца соответственно выбирался больше 8 мм (в нашем случае 12×12×4 мм). У пирометра есть возможность задавать коэффициент излучения  $\epsilon$  путем установки на потенциометре требуемого значения. Калибровка показаний пирометра и определение коэффициента излучения поверхности материала осуществлялась следующим образом: с помощью импульсного электронного пучка в частотно-импульсном режиме (частота импульсов  $8 \text{ с}^{-1}$ , плотность энергии в импульсе  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульсов 50 мкс, энергия электронов 10 кэВ) теплоизолированный образец с приваренной к нему термопарой равномерно разогревался до температуры  $500^\circ\text{C}$ . Путем изменения значения потенциометра на пирометре добивались соответствия значения  $500^\circ\text{C}$  по термопаре – 1 В на осциллографе. По этому значению потенциометра определяли коэффициент излучения для данного материала, а именно титана, и состояние его поверхности. По мере остывания образца после импульса электронного воздействия снималось еще несколько точек «температура-напряжение» и строилась калибровочная прямая, из которой определялись значения показаний пирометра в  $^\circ\text{C}$ .

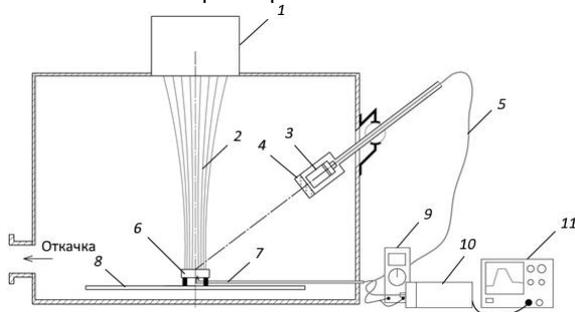


Рис. 1. Схема импульсного измерения температуры поверхности титанового образца. 1 – электронный источник; 2 – импульсный электронный пучок; 3 – объектив; 4 – кварцевое стекло; 5 – оптический волновод; 6 – облучаемый образец; 7 – хромель-алюмелевая термопара; 8 – откачка; 9 – стол двухкоординатного манипулятора; 10 – мультиметр; 11 – осциллограф

Кроме значений импульсной температуры с помощью поясов Роговского одновременно фиксировались осциллограммы токов в разрядной ячейке и ускоряющем промежутке, а также ускоряющее напряжение с помощью высоковольтного щупа Актаком АСА-6039 (1:1000).

Характерные импульсы тока имеют форму трапеции с фронтами 25 мкс, длительностью 100 мкс на полувысоте, при ускоряющем напряжении 13 кВ. На рис. 2 показаны типичные осцилло-

граммы токов разряда и электронного пучка и температуры поверхности образца, которая после калибровки для титанового сплава ВТ1-0 вычисляется, как  $298+199 \cdot U$ , где  $U$  – величина напряжения (2 В/дел.).

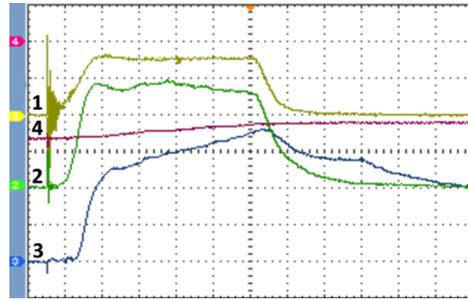


Рис. 2. Осциллограммы токов разряда (1) и электронного пучка (2) (40 А/дел.), ускоряющего напряжения (4) (5 кВ/дел.) и температуры поверхности образца (3) (2 В/дел.)

### Численные расчеты

Тепловые процессы в титане, обрабатываемом интенсивным низкоэнергетическим электронным пучком, описываются уравнением теплопроводности, с учетом фазового перехода, температурной зависимости теплофизических коэффициентов и граничных условий на поверхности образца  $\Gamma$ :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \nabla(T)),$$

$$\Gamma: -\lambda \nabla(T) + \alpha_c(T - T_c) + \sigma \epsilon_0(T^4 - T_w^4) = p(r, z, t),$$

где  $\lambda(T)$  – теплоемкость, плотность и теплопроводность, зависящие в общем случае от температуры и координат,  $\alpha_c$  – коэффициент внешнего теплообмена,  $T_c$  – температура окружающей среды,  $T_w$  – температура стенок камеры (для вакуума),  $\sigma$  – постоянные Стефана-Больцмана,  $\epsilon_0$  – коэффициент черноты,  $p(r, z, t)$  – функция, характеризующая внешний источник нагрева.

При энергии электронов 13 кэВ источник энергии можно рассматривать поверхностным. Для решения уравнения теплопроводности требуется знать плотность мощности пучкового воздействия. Из эксперимента известны изменение мощности электронного пучка в импульсе  $P(t) = U(T)I(T)$  в ускоряющем промежутке (на расстоянии 25 см от мишени) и распределение плотности энергии пучка  $E(r)$  на мишени. Анализ динамики температуры поверхности для прямоугольного импульса плотности мощности ( $p = E/t_{\text{имп}}$ ) и для импульса с плотностью мощности  $p(t) = P(t)/(\pi r^2)$  показал некоторое несоответствие расчетных и экспериментальных температур (рис. 3),  $r$  – средний радиус электронного пучка на мишени, определяемый из распределения плотности энергии пучка на мишени, снятого с помощью секционированного калориметра [2, 3].

На переднем фронте тока пучка более высокая скорость нарастания температуры поверхности титана  $(4 - 6) \cdot 10^7$  град/с может быть связана с

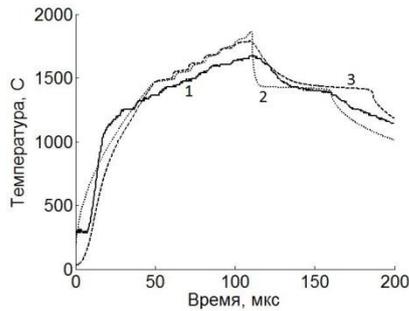


Рис. 3. Расчетные (2, 3) и экспериментальная (1) температура поверхности при  $E = 15 \text{ Дж/см}^2$ ;  $2 - p = E/t_{\text{имп}}$ ,  $t_{\text{имп}} = 100 \text{ мкс}$ ,  $3 - p(t) = P(t)/(\pi r^2)$ ,  $r = 1.65 \text{ см}$

изменением во время импульса распределения плотности пучка  $r = r(t)$ . В работе [4] экспериментально было показано, что эффективный диаметр электронного пучка на мишени увеличивался с 5 до 15 мм с ростом длительности тока пучка от 20 до 100 мкс. Это указывает на то, что в электронном источнике с сеточным плазменным катодом значительную роль на радиальное распределение плотности тока пучка могут оказывать процессы формирования плазменного канала и ионно-электронной эмиссии с эмиссионного электрода, обуславливающие на переднем фронте тока пучка некоторое увеличение радиуса пучка на мишени. На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные зависимости температуры поверхности титана для плотности мощности  $p(t) = P(t)/(\pi r^2(t))$ , учитывающей изменение среднего радиуса пучка  $r(t)$ , который на фронте изменяется от 1.1 до 1.5 см.

Плавление и кристаллизация приводят к появлению особенностей в характере температурных кривых, связанных с фазовым переходом первого рода, характерной чертой, которого является наличие теплоты перехода. При достижении температуры кристаллизации на кривой «Температура – Время» появляется горизонтальная площадка, так как отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации скрытой теплотой кристаллизации. Чем выше скорость охлаждения, тем длиннее эта полочка. Как видно из рис. 4, температура кристаллизации титана в условиях эксперимента составляет  $\approx 1387^\circ\text{C}$ .

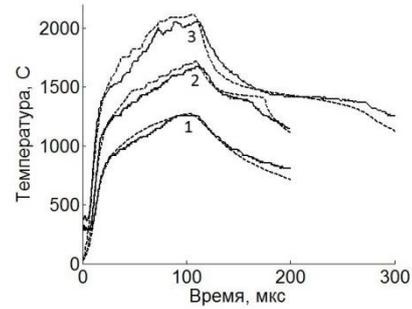


Рис. 4. Расчетная (---) и экспериментальная (—) температура поверхности титана; 1 –  $E = 8 \text{ Дж/см}^2$ , 2 –  $E = 15 \text{ Дж/см}^2$ , 3 –  $E = 20 \text{ Дж/см}^2$

## Заключение

Измерение температуры поверхности титана в импульсе высокоскоростного воздействия на него энергии электронного пучка и сравнение с результатами численных расчетов показало, что скорость нагрева поверхности зависит от основных характеристик электронного пучка, а кристаллизация поверхности титанового сплава VT1-0 протекает при температуре на  $\approx 280^\circ\text{C}$  ниже температуры его плавления. Методика измерения импульсной температуры и использование численного моделирования тепловых полей в образце открывает возможность управления основными технологическими параметрами электронно-пучкового воздействия с целью получения заранее заданных свойств поверхности материалов.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).

## Список литературы

1. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Materials surface processing by directed energy techniques. Paris: Elsevier. 2006. 763 p.
2. Григорьев С.В., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Тересов А.Д. // Письма ЖТФ. 2010. Т. 36. №. 4. С. 23–31.
3. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. // IEEE Trans. Plasma Sci. V. 37. № 10. P. 1890–1896.
4. Devyatkov V.N., Koval N.N. // Изв. Вузов. Физика. 2016. Т. 59. №9/2. С. 49–52.

## EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF TITANIUM SURFACE TEMPERATURE UNDER PULSED ELECTRON BEAM ACTION

Tamara Koval<sup>1)</sup>, Anton Teresov<sup>2)</sup>, Pavel Moskvina<sup>2)</sup>, Tran My Kim An<sup>1)</sup>, Nikolay Koval<sup>1, 2)</sup>

<sup>1)</sup>National research Tomsk polytechnic university, 30 Lenin ave., 634050 Tomsk, Russia, tvkoval@mail.ru, tranmykiman@gmail.com

<sup>2)</sup>Institute of high current electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., 634055 Tomsk, Russia, tad514@sibmail.com, pavmoskvina@mail.ru, koval@hcei.tsc.ru

By means of high-speed infrared pyrometer the measurements of temperature of VT1-0 titanium alloy surface during of pulsed electron beam impact with a different pulse energy density where carried out. Numerical modeling of thermal fields for the same conditions showed good similarity with experimental data and confirmed that the rate of surface heating depends in some way on main characteristics of electron beam, and crystallization of a surface of VT1-0 titanium alloy occurs at a temperature below the melting point by  $\approx 280^\circ\text{C}$ .

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hf В СПЛАВЕ Zr-1%Nb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

В.В. Левенец, А.Ю. Лонин, А.П. Омельник, И.В. Шевченко, А.А. Щур  
 Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
 ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина

В докладе представлена методика экспрессного неразрушающего анализа содержания Hf в образцах сплавов Zr-1%Nb на основе регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.), возбуждаемого выведенным в атмосферу пучком протонов (метод ХРИ). Для уменьшения влияния мешающих определению Hf примесей в рентгенооптическую схему спектрометра введен широкополосный пироуглеродный фильтр, что позволило существенно снизить пределы обнаружения при использовании для анализа наиболее интенсивных линий из мультиплета L-серии характеристического рентгеновского излучения Hf. На основе описанного подхода разработана и опробована методика, продемонстрированы возможности изучения распределения гафния в большемерных объектах без их разрушения, с возможностью последующей установки в активной зоне реактора.

### Введение

Существенной проблемой при производстве циркониевых материалов для использования в атомных реакторах является очистка исходного сырья от природного спутника Zr - Hf, присутствующего во всех Zr-содержащих минералах и влияющего на стабильность нейтронного потока в активной зоне ввиду большого сечения захвата нейтронов. В связи с этим возникает необходимость определения Hf на уровне сотых долей процента в циркониевой матрице в присутствии примесей Ni, Cu, Zn и Pb, что представляет сложную задачу, требующую использования экспрессных, неразрушающих, высокочувствительных методов анализа элементного состава, позволяющих исследовать равномерность распределения Hf в большемерных изделиях и сохранять их для последующего использования.

### Основная часть

Присутствие Hf в Zr на уровне 0.2 ат. % увеличивает сечение захвата тепловых нейтронов более чем вдвое по сравнению с чистым Zr. Допустимое содержание Hf в сплавах, используемых в атомной энергетике, варьируется в диапазоне 0.01-0.05 мас. %, а в перспективных материалах речь идет о величине порядка 0.007 мас.%. Большинство методов, пригодных для определения Hf в Zr ядерной чистоты, оперирует пробами малого объема, нуждается в пробоподготовке, связанной с разрушением анализируемого объекта. Важным для анализа представляется возможность контроля распределения Hf в готовых изделиях, в частности, в твэльных трубках, с последующим их использованием по назначению. Исходя из указанных требований к анализу, наиболее приемлемым выглядит метод ХРИ, использующий для определения элементного состава возбуждение х.р.и. атомов "внешним" пучком протонов [1]. Этот метод позволяет проводить неразрушающий анализ элементного состава крупногабаритных объектов.

Анализ содержания Hf в циркониевых материалах осложняется присутствием в спектре х.р.и. таких объектов более интенсивных, по сравнению с гафниевыми, пиков х.р.и. L и K-серий Zr, а также

примесных элементов: Ni, Cu, Zn и Pb с энергиями, близкими к энергиям аналитических линий Hf.

Для оптимизации условий регистрации х.р.и. L-серии Hf в циркониевой матрице в присутствии мешающих примесей в рентгенооптическую схему спектрометра был введен элемент с волновой дисперсией – пироуглеродный фильтр, позволяющий пропускать в детектор излучение в узком промежутке длин волн-энергий с настраиваемым диапазоном отбора излучения по энергии.

Экспериментальные исследования выполнены на аналитическом ядерно-физическом комплексе "СОКОЛ" ННЦ ХФТИ [2]. Использован канал с "внешним" пучком, позволяющим выпускать протоны в атмосферу и осуществлять сканирование поверхности крупногабаритных объектов. Для выделения участка спектра, содержащего аналитическую линию, и подавления интенсивности близких по энергии, мешающих линий использовался рентгеновский фильтр в виде цилиндрической сборки из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита размером 3 мм×1 мм×36 мм, вырезанных по отражающей плоскости (002) с мозаичностью порядка 0.5° и постоянной решетки 0.6619 нм. Экспериментальное оборудование, использованное при проведении исследований, описано в [1].

Фильтр и портативный Si-pin детектор были установлены на платформе, оснащенной посадочными местами и микрометрическими винтами, позволяющими с высокой точностью изменять расстояния мишень-фильтр, фильтр-детектор. Для обеспечения нужного размера проекции пучка на мишени и величины телесного угла детектора использовались диафрагмы и коллиматоры с различным диаметром: от единиц до десятых долей миллиметра. Изменение указанных размеров позволяет варьировать угол скольжения а также величину углового разброса х.р.и. Таким образом, можно изменять энергетический диапазон и ширину полосы пропускания фильтра, подавляя интенсивность линий, мешающих определению Hf.

Влияние размера проекции пучка на мишень, чувствительной области детектора, вырезаемой коллиматором, собственные размеры фильтра и расстояния мишень-фильтр, фильтр-детектор на

функцию пропускания х.р.и. фильтром проиллюстрировано на рис. 1.

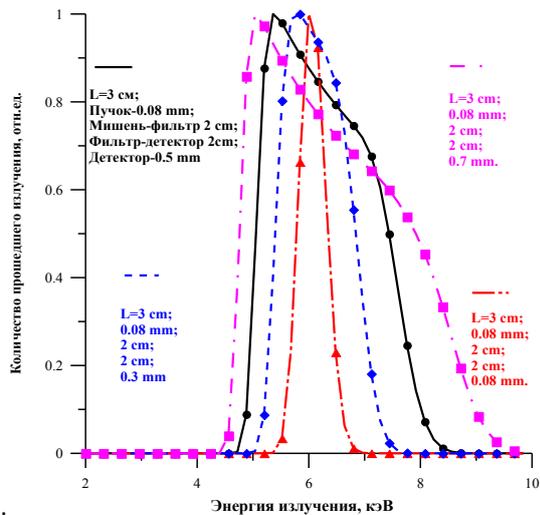


Рис. 1. Зависимость интенсивности пропускания рентгеновского излучения пироуглеродным фильтром от характерных геометрических размеров элементов измерительной схемы

Определяющей характеристикой фильтра является крутизна нарастания и спада функции пропускания, влияющая на возможность эффективного подавления мешающих линий при сохранении достаточной интенсивности для аналитической линии. Как видно из данных на рис. 2, крутизна переднего фронта кривой пропускания обеспечивает десятикратное ослабление линии, отстоящей от аналитической на 500 эВ. Крутизна заднего склона существенно падает с увеличением диаметра коллиматора. Двукратное ослабление интенсивности мешающей линии достигается для излучения с энергией, превышающей величину аналитической линии на 3-3.5 кэВ.

Таким образом, если выделению аналитической линии мешает рентгеновское излучение с меньшей энергией, следует использовать фильтр в области энергий, соответствующих переднему склону функции пропускания. Если мешающая линия имеет энергию выше, чем аналитическая, приходится использовать задний склон функции пропускания, и при этом необходимо максимально уменьшать диаметр коллиматора.

С использованием описанной методики проведены измерения спектров х.р.и. и определены пределы обнаружения (ПО) Hf в Zr для серии калибровочных образцов. Определение Hf осуществлялось по наиболее интенсивным линиям мультиплета L-серии. Энергия и ток пучка протонов при измерении спектров составляли 1.4 МэВ и 500 нА соответственно, заряд протонов варьировался от 250 до 900 мкКл. Результаты измерений представлены в табл.1.

В качестве иллюстрации практического использования метода определено содержание Hf в циркониевых материалах, предназначенных для изготовления элементов активной зоны реактора. Исследовались образцы слитков

Таблица 1. Пределы обнаружения Hf в Zr при использовании пироуглеродного фильтра

Тип линии	Угол скольжения, °	Заряд, мкКл	ПО, мас.%
L <sub>α1</sub>	13.52°	250	0.004
L <sub>β1</sub> + L <sub>β2</sub>	11.78°	250	0.002
Ly <sub>1</sub>	10.12°	900	0.01

цилиндрической формы из сплава Zr-1%Nb, полученные электроннолучевым переплавом и отличающиеся способом перемешивания материала. Образцы № 1 и № 2 представляли собой фрагменты дисков, сформированных хордой, (размером меньше диаметра диска) и внешней окружностью, толщиной 7-10 мм и 3-10 мм соответственно. Длина хорды составляла 150 мм, а длина перпендикуляра из середины хорды до окружности – 60 мм. Образец № 3 представлял собой фрагмент кольца с длиной хорды 143 мм шириной 60 мм и толщиной 9 мм. Кроме слитков исследовалась также твзельная трубка украинского производства из сплава Zr-1%Nb.

Анализ осуществлялся в атмосфере, энергия протонов на мишени, ток пучка и заряд, накопленный на мишени за время измерения спектра составляли – 1400 кэВ, 500 нА и 250 мкКл соответственно. Для каждого из образцов определялось содержание Hf в нескольких точках в радиальном направлении от центра к краю. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. Содержание Hf в слитках из сплава Zr1%Nb

Точка/обр	№1 с эл. магн. перемеш.	№2 Без эл. магн. перемеш.	№3 с центробеж. литьем
1	0.049	0.115	0.049
2	0.048	0.109	0.049
3	0.049	0.087	0.036
4	0.049	0.048	0.028
5	0.049	0.049	0.032
6	0.047	0.047	0.041
7	0.048	0.074	
8	0.049	0.049	
9	0.049		

На рис. 2. приведено распределение гафния в радиальном направлении от центра слитка. Следует отметить, что для образцов № 1 и № 2 полученные данные дают представление и об изменении содержания Hf с толщиной диска.

Из сравниваемых технологических процессов наибольшая равномерность в распределении Hf в слитке достигается при электроннолучевой плавке с электромагнитным перемешиванием, а наибольшие различия характерны для слитка, полученного без перемешивания.

При электроннолучевой плавке с центробежным литьем наименьшее и наибольшее содержание гафния отличаются более чем в 1.5 раза, но средняя величина содержания гафния имеет меньшее значение, чем при использовании двух других технологий.

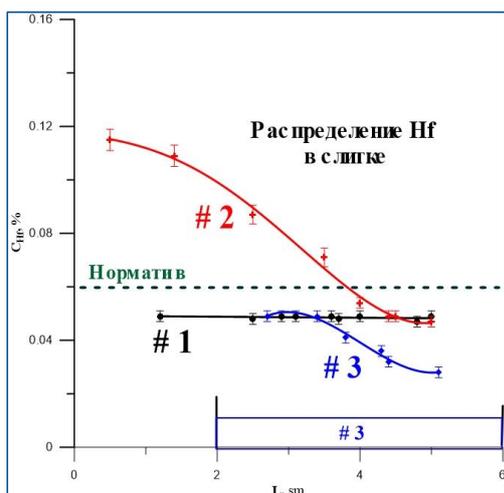


Рис. 2. Распределение Hf в исследованных слитках сплавов Zr-1%Nb

Аналогичные исследования были выполнены для твэльной трубки украинского производства из сплава Zr-1%Nb длиной 750 мм и диаметром 9 мм. Было измерено содержание Hf в центральной части и у краев. Полученные величины изменялись в диапазоне от 0.029 мас% до 0.038 мас%.

Очевидно, что разработанная методика позволяет отслеживать и фиксировать различия в содержании Hf в готовых изделиях без их разрушения на уровне, регламентируемом стандартами, что позволяет повысить безопасность функционирования ядерных реакторов.

### Заключение

В работе представлена методика определения Hf в сплаве Zr-1%Nb, базирующаяся на измере-

нии выхода х.р.и. атомов возбуждаемого пучком протонов, выведенным в атмосферу. Метод позволяет осуществлять анализ распределения гафния в различных точках длинномерных образцов – слитков, твэльных трубок и т.п. Применение в рентгенооптической схеме спектрометра элемента с волновой дисперсией – пироуглеродного фильтра – позволило снизить пределы обнаружения гафния в циркониевой матрице в присутствии мешающих примесей – Ni, Cu, Zn, Pb. Исследовано распределение Hf в слитках из сплава Zr-1%Nb, полученных с использованием различных технологий переплава и перемешивания, показано, что предложенный метод анализа позволяет оценить преимущества и недостатки той или иной технологии применительно к получению изделий из циркониевых сплавов с требуемой степенью очистки и однородности.

Разработанная методика – единственная среди всех используемых в настоящее время, позволяющая осуществлять неразрушающий контроль содержания Hf в Zr на разных стадиях технологического процесса – при переплавах, прокате, сварке и т.п. а также в готовых изделиях с возможностью их последующего использования по назначению.

### Список литературы

1. Левенец В.В., Омельник А.П., Щур А.А., Чернов Е.А. Использование рентгеновского фильтра из пироуглеродного графита при определении железа в тетрафториде циркония // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. фіз. "Ядра, частинки, поля". 2007. N 77. № 2. С. 84-88.
2. Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В. и др. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ "Сокол" // International Conference "Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy" (May 29 - June 03, 2006, Kyiv, Ukraine). Book of Abstracts. P. 852-857.

## DETERMINATION OF HF IN THE ALLOY OF Zr-1%Nb USING OF PROTON INDUCED X-RAYS EMISSION REGISTERED BY SPECTROMETER WITH WAVE DISPERSION FILTER

V.V. Levenets, O.Yu. Lonin, O.P. Omelnik, I.V. Shevchenko, A.O. Shchur  
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",  
1 Academichna str., 61108 Kharkiv, Ukraine

The paper presents a technique for the express, non-destructive determination of the Hf content in the samples of Zr-1%Nb alloy based on the detection of characteristic X-ray emission induced by external proton beam (released into the atmosphere) – one of the modification of PIXE. To reduce the influence of interfering impurities on the determination of Hf, a broadband pyrolytic filter was introduced into the X-rays optical scheme of the spectrometer. It made possible to significantly reduce the detection limits for Hf using the most intense lines of L-series of the characteristic X-ray emission Hf. Based on the described approach, a technique was developed and tested, and the possibilities for studying the distribution of hafnium in larger objects without their destruction, with the possibility of subsequent exploitation in the core of the reactor are demonstrated.

## РОЛЬ НИТРИДА ТИТАНА В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ ТИТАНА

М.И. Маркевич<sup>1)</sup>, А.М. Чапланов<sup>1)</sup>, П.П. Першукевич<sup>2)</sup>, А.Г. Короза<sup>2)</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>3)</sup>,  
Д.В. Жигулин<sup>3)</sup>, С.Б. Кущев<sup>4)</sup>, Д.В. Сериков<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Купревича 10, Минск, Беларусь,  
chap@inel.bas-net.by

<sup>2)</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца И.П. 121А, 220108 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68, Минск, Беларусь

<sup>4)</sup>Воронежский государственный технический университет,  
Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия

Приведены результаты структурных исследований и оптических свойств нитрида титана и силицида титана после быстрой термической обработки (БТО). Показано, что пленка нитрида титана обладает диффузионным барьерным свойством, что позволяет получать качественные пленки силицида титана.

### Введение

Основная тенденция в микроэлектронике - уменьшение горизонтальных и вертикальных размеров элементов интегральных схем, и которые к настоящему времени достигли субмикронного уровня. Разрабатываемые технологии для изделий с проектными нормами в субмикронном диапазоне должны обеспечивать низкое значение электрического сопротивления контактов, высокую термостабильность структур контактной металлизации при термических циклах в области температур (500-800°C), минимизацию числа технологических операций для повышения коэффициента выхода годных изделий [1-3]. В современных БИС в качестве омических контактов обычно используются слои силицидов титана TiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, NiSi.

В настоящее время для получения качественных слоев силицида титана в технологическом процессе используют пленки нитрида титана. Пленки TiN обладают высокой твердостью и износостойкостью, химической инертностью, термодинамической стабильностью. Возможно их использовать в качестве барьеров Шоттки [4], омических контактов к эпитаксиальным слоям р-GaN [5], контактных слоев для солнечных элементов [5], антиотражающих и антистатических покрытий [6].

Цель работы – определить роль пленки нитрида титана при формировании силицидов.

### Основная часть

Силициды титана формировались методом твердофазной реакции. Первоначально производилась очистка кремниевой пластины от слоев естественного окисла, затем на поверхность пластины наносились пленки Ti/TiN и затем проводилась импульсная фотонная обработка. В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического кремния марки КДБ-12 с ориентацией (100). Для снятия естественного окисла пластины кремния очищали химическим травлением в буферном растворе плавиковой кислоты, а непосредственно перед нанесением пленок металлов в вакуумной камере поверхность пластин подвергали ВЧ травлению в атмосфере ар-

гона. Нанесение пленок Ti и TiN проводилось в модульных установках магнетронного распыления «Varian m2i» фирмы Varian и «Endura 5500 PVD» фирмы Applied Materials. Для нанесения использовались мишени Ti с чистотой 99.999 % масс. Быстрая термическая обработка излучением ксеноновых лам проводилась в диапазоне плотностей энергии от 100 до 370 Дж/см<sup>2</sup> и длительностей импульса 1.2-2.6 секунды. 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 остаточном давлении 3·10<sup>-3</sup> 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.

Исследования состава образцов проводились с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе. 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 представлена структура исследуемой системы.

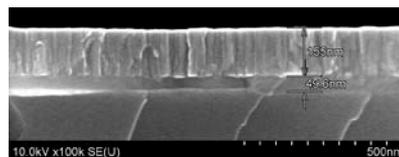


Рис. 2. Строение поперечного сечения пластины кремния с нанесенным слоем TiN/Ti после импульсного фотонного отжига с плотностью энергии 230 Дж/см<sup>2</sup>

Как видно из рисунка, слой нитрида титана достигает 155 нм, под ним располагается слой дисилицида титана  $TiSi_2$ , а затем подложка кремния. Нитрид титана обладает столбчатой структурой, ширина столбика составляет примерно 40 нм.

На рис. 3 приведен спектр отражения от образцов нитрида титана.

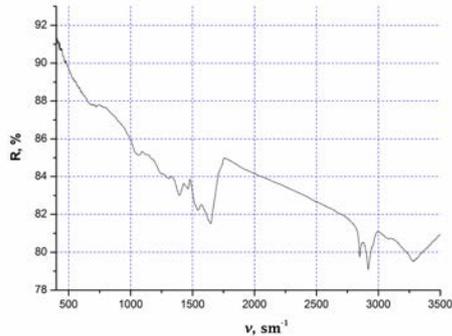


Рис. 3. Спектр отражения от пленки нитрида титана

В спектрах видны узкие полосы отражения в области  $500-700\text{ см}^{-1}$ ,  $1200-1500\text{ см}^{-1}$ ,  $2500-3000\text{ см}^{-1}$ . Данные полосы соответствуют  $TiO_2$  (анатаз), а также органическим загрязнениям. Из анализа спектров следует, что в диапазоне волновых чисел  $500 - 3500\text{ см}^{-1}$  наблюдается уменьшение коэффициента отражения примерно до 15%. Следует отметить, что на ИК-спектрах отражения, полученных от исходных образцов, линии, принадлежащие оксиду титана, отсутствуют. Это свидетельствует о том, что при БТО в слое нитрида титана происходит формирование оксида титана вследствие взаимодействия титана как с кислородом, находящимся в нитриде титана в виде твердого раствора, так и с кислородом, поступающим в нитрид титана из окружающей среды. Затем нитрид титана, не прореагировавший после термической обработки, селективно удалялся в растворе  $H_2O_2:H_2SO_4 = 4:1$  при температурах от  $75^\circ\text{C}$  до  $90^\circ\text{C}$ . После удаления пленки нитрида титана также снимался ИК спектр отражения.

На спектрах видны узкие полосы отражения в области  $1100\text{ см}^{-1}$ . Данные полосы связаны с колебаниями атомов кислорода в кластерах Si-O-Si. Из анализа спектров следует, что в диапазоне волновых чисел  $500 - 3500\text{ см}^{-1}$  также наблюдает-

ся уменьшение коэффициента отражения с 70% до 38%.

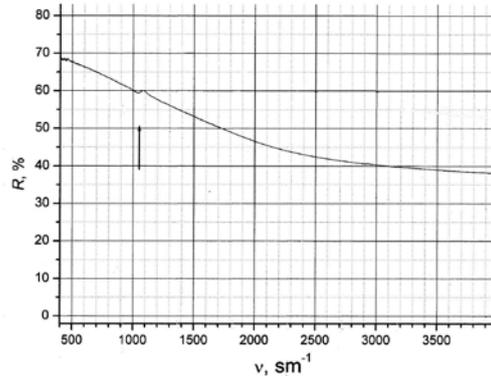


Рис. 3. ИК-спектр отражения после снятия нитрида титана

### Заключение

Методами растровой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, ИК спектроскопии показано, что пленка нитрида титана обладает диффузионным барьерным свойством, что позволяет получать качественные пленки силицида титана.

### Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 271 с.
2. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М. Мир, 1986. 176 с.
3. Анищик В.М. Горушко В.А., Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Понарядов В.В., Пилипенко И.В. Физические основы быстрой термообработки. Минск. БГУ, 2000. 135 с.
4. Куцев С.Б., Маркевич М.И., Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. // Металлофизики и новейшие технологии. 2011. Т. 33. № 7. С. 937-944.
4. Ahaitouf Az., Gerbedoen J.C. // J. Mater. Environ. Sci. 2010. V 1. P. 309-312.
5. Hong Tak Kim, Chan Su Chae, Dae Hee Han and Duck Kyu Park // Journal of the Korean Physical Society. 2000 V. 37. № 3. P. 319-323.
6. Vaza F., Ferreira J., Ribeiro E., Reboutaa L., Lanceros-Mendeza S., Mendesa J.A., Alves E., Rivierec J.P., Ribeiro F., Moutinhod I., Pischowe K. // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 191. P. 317-323.

## THE ROLE OF TITANIUM NITRIDE IN TECHNOLOGY FOR FORMATION OF TITANIUM SILICIDES

M.I. Markevich<sup>1</sup>, A.M. Chaplanov<sup>1</sup>, P.P. Pershukevich<sup>2</sup>, A.G. Coroz<sup>2</sup>,  
A.N. Petlitsky<sup>3</sup>, D.V. Zhigulin<sup>3</sup>, S.B. Kushchev<sup>4</sup>, D.V. Serikov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Physicotechnical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 10 Kuprevicha, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>OJSC INTEGRAL, 121A Kazinca IP str., 220108 Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Physics. B.I. Stepanova, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

It is shown that the titanium nitride film has a diffusion barrier property, which makes it possible to obtain high-quality titanium silicide films.

## ТОНКИЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.М. Назаров, С.В. Ковешников, Ш.З. Курбанбаев, А.Б. Жабборов, Б.Х. Очиллов  
Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская 2, Ташкент, Узбекистан, nazarov\_58@rambler.ru

Разработана технология изготовления просветляющих покрытий малой толщины для солнечных элементов с использованием «искусственных» диэлектриков. Достигнуто уменьшение поглощения в «искусственном» диэлектрике в три раза. Используется двухслойное покрытие с общей толщиной около  $\lambda/6$ , аналогичное СВЧ несинхронному трансформатору сопротивлений. Толщина сильно поглощающего слоя не более  $\lambda/12$ .

### Введение

В просветляющих покрытиях для солнечных элементов уменьшение отражения происходит вследствие интерференции лучей, отраженных от границ пленка-воздух и пленка-подложка. Для нормального падения показатель преломления просветляющей пленки  $n_2$  должен быть равен корню квадратному из произведения значений показателей преломления  $n_3$  и  $n_1$  двух сред, граничащих с пленкой (подложка и покровный материал)  $n_2 = (n_3 \cdot n_1)^{1/2}$ . Вторым условием уничтожения отражения является определенная толщина пленки. Разность хода лучей  $\Delta$  при нормальном падении света равняется удвоенной оптической толщине пленки:  $\Delta = 2n_2h_2$ , где  $h_2$ -геометрическая толщина пленки. Взаимное уничтожение интенсивности отраженных лучей при нормальном падении возможно, если:  $\Delta = 2n_2h_2 = \lambda/2$ , отсюда  $n_2h_2 = \lambda/4$ . Разность хода  $\Delta$  может быть равна также любому целому числу  $\lambda/2$ , однако, ее увеличение приведет к усилению спектральной и угловой зависимости коэффициента отражения. Учитывая неизменность  $n_2h_2$  уничтожение отражения возможно только на одной длине волны. На рис. 1 показаны результаты расчета спектральных зависимостей коэффициента отражения поверхности раздела воздух – кремний для однослойного просветляющего покрытия оптимальной толщины при нормальном падении.

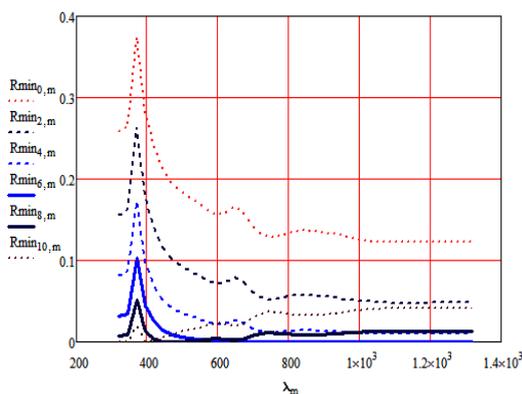


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения поверхности раздела воздух – кремний для однослойного просветляющего покрытия оптимальной толщины (коэффициенты преломления просветляющего покрытия  $N_{2_0}=1.3$ ,  $N_{2_2}=1.5$ ,  $N_{2_4}=1.7$ ,  $N_{2_6}=1.9$ ,  $N_{2_8}=2.1$ ,  $N_{2_{10}}=2.3$ )

В расчетах учитывалась реальная спектральная зависимость коэффициента преломления и

показателя поглощения кремния, что приводит к наличию локальных минимумов коэффициента отражения, не учитываемых элементарной теорией. Из графиков видно, что для этих условий оптимальный показатель преломления просветляющей пленки находится в диапазоне  $n_2 = 1.9 - 2.1$ . Увеличение  $n_2$  до 2.3 ухудшает эффект просветления.

Использование покровного материала для герметизации солнечных элементов с  $n_1 = 1.49$  (стекла и клеящего компаунда) приводит к необходимости использования пленок с показателем преломления  $n_2$  выше 2.3, что резко ограничивает круг возможных материалов. Результаты расчетов для такого случая показаны на рис. 2.

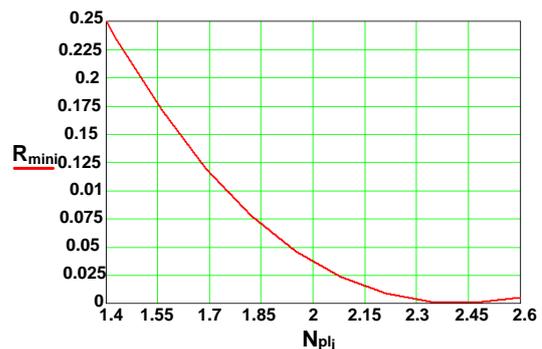


Рис. 2. Усредненная по спектру зависимость коэффициента отражения поверхности раздела клеящий компаунд ( $N = 1.49$ ) – кремний для однослойного просветляющего покрытия оптимальной толщины в зависимости от коэффициента преломления просветляющего покрытия

Требуемый коэффициент преломления можно получить только в высококачественных пленках оксида титана, тантала, гафния, циркония, карбида кремния или алмаза. В то же время для случая широкой полосы спектральной чувствительности, характерной для солнечных элементов, использование даже оптимального материала и толщины пленки не дает необходимого результата.

### Основная часть

Расширить спектральный диапазон просветления и уменьшить угловую зависимость позволяют многослойные покрытия. Например, для кремниевой подложки и покровного материала с показателем преломления  $n_0=1.5$  оптимальная широкополосная просветляющая структура состоит из слоя с  $n_1=2.3$ , оптической толщиной  $\lambda/5$  и слоя с  $n_2=1.7$ , оптической толщиной  $\lambda/3$ .

Значительного уменьшения поглощения можно добиться, используя двухслойные покрытия общей толщиной около  $\lambda/6$ , образующие известный из СВЧ техники несинхронный трансформатор сопротивлений [1]. В такой конструкции толщина сильно поглощающего слоя не более  $\lambda/12$ , и поглощение уменьшается в три раза. Такой трансформатор, приведенный на рис. 3, состоит из двух секций, сопротивления которых равны сопротивлениям (входного и выходного - волноводов). Длина всего трансформатора составляет менее  $1/6$  длины волны, а его характеристика примерно такая же, как и у односекционного четвертьволнового трансформатора. Основное применение этот трансформатор находит в случаях, когда трудно изготовить линию с произвольным сопротивлением.

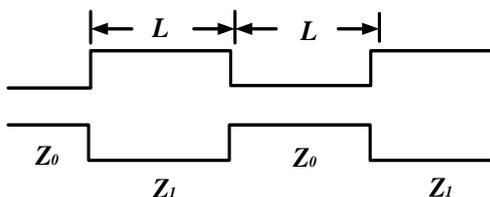


Рис. 3. Несинхронный трансформатор

Для создания технологии получения пленок с регулируемым показателем преломления нами были проанализированы возможности газоразрядных и других вакуумных методов получения прозрачных пленок широкозонных полупроводниковых материалов с применением существующего оборудования вакуумного напыления. 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. Металлические кластеры напыляются термически.

Нанесение покрытий типа оксидов и оксинитридов титана, циркония, тантала толщиной 0.05-1 мкм с металлическими нанокластерами с помощью эффективных устройств магнетронного распыления в сочетании с источниками ионов для обработки поверхности и реактивного осаждения. Схема установки показана на рис. 4. Нанесение оксидных просветляющих покрытий металлов как титан (сплав ВТ-1-00) или цирконий (сплав Э-110) в среде аргон-кислород [2]. Давление устанавливалось путем независимой регулировки натекателей газов по показаниям вакуумметра ВИТ-3. Давление кислорода составляло 15-20% от давления аргона.

Нанесение покрытий проводилось при «стартовой» степени вакуума не менее  $10^{-2}$  Па при давлении рабочего газа  $\text{Ar}+\text{O}_2$   $(2.0-3.5) \cdot 10^{-1}$  Па с

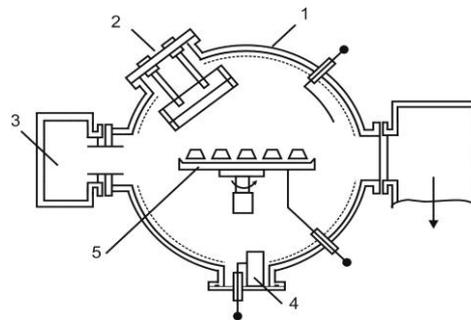


Рис. 4. Схема установки: 1 - корпус рабочей камеры, 2 - устройство магнетронного распыления, 3 - источник ионов с холодным катодом, 4 - устройство термического испарения, 5 - оснастка

предварительной обработкой поверхности образцов источником ионов или без предварительной обработки. Предварительная обработка осуществлялась в режиме воздействия на образцы потока плазмы при напряжении разряда до 4 кВ и токе разряда до 100 мА.

Распыление катодов (формирование покрытий) осуществлялось в следующих режимах: давление рабочего газа -  $(2.0-3.5) \cdot 10^{-1}$  Па, напряжение на охлаждаемом катод - 420-5200 В, ток разряда при распылении - 2.5-3.5 А. Расстояние катод - вращающаяся оснастка с образцами - 100-150 мм, температура образцов при обработке - не более 150 °С.

Скорость осаждения покрытий Ti, Zr при распылении чистым аргон составляла 3-4 нм/с. При осаждении оксидов скорость осаждения падала до значений порядка 0.5-0.7 нм/с. Неравномерность нанесения покрытий по площади образца 100x100 мм составляла примерно 5 %.

В зависимости от режима напыления и обработки состав пленок колебался от чисто металлической до оксида.

### Заключение

Эллипсометрическим методом измерялись показатели преломления и толщина пленок на кремниевой и стеклянной подложках. Подобраны режимы напыления слоев с показателями преломления 1.49 и 3.9. Получены двухслойные покрытия с коэффициентом отражения не более 2% на длине волны 0.6328 мкм.

### Список литературы

1. Маттей Д.Л., Янг Л., Джонс Е.М.Т. Фильтры СВЧ, согласующие цепи и цепи связи / Перевод с англ. Л.В. Алексеева, Ф.В. Кушнира. М.: Связь, 1971.
2. Radjabov T.D, Leiderman R.Yu., Djamaletdinova I.E. To models of the ion-assisted deposition of multicomponent coatings and related processes, 16th International Conference on Ion Implantation Technology, Marseille, France, June 11-16, 2006.

## THIN ANTIREFLECTION COATINGS FOR SOLAR CELLS

A.M. Nazarov, S.V.Koveshnikov, Sh.Z.Kurbanbaev, A.B.Zhabbarov, B.Kh.Ochilov  
Tashkent State Technical University, 2 University str., Tashkent, Uzbekistan, nazarov\_58@rambler.ru

To create a technology for obtaining films with adjustable refractive index of the possibilities of vacuum methods for obtain-

ing transparent films of wide bandgap semiconductor materials. Highlighted three possible areas: Application of diamond coatings on silicon structures using ion source with a cold cathode and working substances such as organic solvents. The coating type oxide and oxynitrides titanium, zirconium, tantalum with metal nanoclusters using magnetron sputtering in combination with ion sources for surface treatment and reactive deposition. The application of oxide antireflective coating of metals such as titanium or zirconium, in an environment of argon-oxygen.

The developed technology for producing antireflective coatings of small thickness for solar cells with the use of «artificial dielectrics». Reduced absorption in «artificial dielectric» three times. Ellipsometric method of measuring refractive index and thickness of films on silicon and glass substrates. Selected modes of deposition of layers with refractive indices of 1.49 and 3.9. The obtained two-layer coating with a reflectance less than 2% at the wavelength of 0.6328 microns.

## ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ РОСТА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КРИСТАЛЛОВ $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

А.Н. Севрюкова, В.И. Рубаха, А.П. Прохоров

*Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Россия*  
*anna\_13.08@mail.ru, prokhorov.artem@ipfran.ru*

В ходе исследований разработана методика по оценке качества растворов на основе измерения «мертвой зоны» ( $\Delta T_{м.з.}$ ) растворов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. Величина «мертвой зоны» растворов является параметром, характеризующим содержание примесей в растворе, отравляющих грань призмы кристалла  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. По аналогии с измерением «мертвой зоны» для роста кристаллов группы KDP [1] для кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> величина  $\Delta T_{м.з.}$  также определяет пригодность растворов для роста [2]. Особый интерес представляют сравнительные исследования влияния ростовых параметров и примесей на кинетику роста граней и движения ступеней на двух разных кристаллах – KDP и  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. В работе представлены данные по действию некоторых примесей (Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgIO<sub>3</sub>, CsOH, метилметакрилат) на рост грани (100) кристалла  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

### Введение

Кристаллы иодатной группы -  $\alpha$ -HIO<sub>3</sub>, KIO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> известны как нелинейные оптические материалы. Наиболее перспективным среди них является кристалл  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, имеющий большую нелинейную восприимчивость, сравнимую с восприимчивостью ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>). Известно, что выращивание крупногабаритных кристаллов иодата лития, размерами 120×120×150 мм<sup>3</sup> с хорошими оптическими свойствами из раствора – процесс менее сложный, чем выращивание кристаллов ниобата лития из расплава.

Совершенство кристаллов, а также их выращивание тесно связаны с качеством сырья, на базе которого идет как экспериментальная работа, так и рост крупногабаритных кристаллов (120×120×150 мм<sup>3</sup>). Это объясняется тем, что наличие в сырье, а, соответственно, и в приготовляемом растворе, микроконцентраций определенных примесей влияет на кинетику роста граней призмы и бипирамиды кристаллов. Так, некоторые примеси приводят к заметному снижению скорости роста граней призмы и межсекториальным напряжениям, что неприемлемо для конкретных способов выращивания [1]. Величина  $\Delta T_{м.з.}$  показывает пригодность растворов для выращивания монокристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, так как она является интегральным параметром, характеризующим содержание примесей в растворе, отравляющих грань призмы (100). Эта задача стала особенно актуальна в связи с работами по скоростному росту кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> ведущими в ИПФРАН [2].

### Результаты и их обсуждение

В процессе изучения растворимости, кинетики

и морфологии роста кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> в термостатированной кювете [3] был обнаружен эффект, названный «генерацией одиночных ступеней» - (ГОС) и представлен в изобретении [4]. Визуально наблюдаемая одиночная ступень является хорошим экспериментальным объектом для измерений кинетических зависимостей реальных макроступеней с индивидуальным диффузионным полем при росте крупных кристаллов и для проверки теоретических расчетов. Представляя интерес сам по себе, этот эффект позволил получить инструмент определения «мертвой зоны» для растворов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> с достаточной точностью. Ранее трудности измерения  $\Delta T_{м.з.}$  для растворов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> были связаны с очень слабой температурной зависимостью растворимости от температуры и сложной морфологией регенерации и травления кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. Именно сложная морфология растворения-регенерации грани (100) кристалла  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> пока не позволила применить лазерно-интерференционную методику с достаточной надежностью и точностью. Предварительно, по наблюдаемым признакам роста и растворения микрокристалла определяется температура насыщения раствора  $T_0$ . Для этого измеряют температуру  $T_1$ , при которой на микрокристалле появляются признаки растворения (ямки травления, скругления вершинки и ребер и т.д.), затем плавно изменяют температуру раствора до момента исчезновения признаков растворения и регистрируют температуру  $T_2$ , соответствующую этому процессу. За температуру насыщения принимают среднее значение температуры из интервала  $T_1$ - $T_2$ . Затем в кювете устанавливают пересыщение  $\Delta T$  раствора ( $\Delta T = T - T_0$ , где  $T$ -рабочая температура раствора), которое

заведомо выше величины  $\Delta T_{м.з.}$  и при котором происходит преимущественный рост кристалла в направлении оси Z. При этом происходит, последовательно, уход с грани (101) ведущего центра роста (рис. 1).



Рис. 1. Центр роста на грани (101) кристалла  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>

В течение необходимого времени подрачивают микрокристалл по оси Z до появления на грани пирамиды, наблюдаемой в отраженном свете, одиночных ступеней роста, генерируемых последним центром роста при переходе его с грани пирамиды на смежную грань призмы, если есть рост этой грани (на грани (100) центры роста всегда присутствуют). При этом очевидно, что грань (101) не будет расти, если не растет грань (100), так как с нее ушел последний центр роста. Рост грани (101) будет идти только за счет одиночных ступеней, генерируемых центром роста на общем с гранью (100) ребре. Явление генерации одиночных ступеней обычно продолжается некоторое время, поэтому не требует непрерывного визуального контроля за появлением картины одиночных ступеней. После появления одиночных ступеней на грани пирамиды с помощью ультратермостата задают режим плавного снижения пересыщения  $\Delta T$  в кювете и в момент прекращения генерации одиночных ступеней (рис. 2) регистрируют температуру верхнего края мертвой зоны.



Рис. 2. Момент прекращения генерации одиночных ступеней роста на грани (101) кристалла  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>

Изложенная методика измерения «мертвой зоны» растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> была проверена на растворе KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> (KDP), результат сравнен с лазерно-интерференционной методикой, применяемой для растворов при росте кристаллов KDP. На кристалле KDP также наблюдается эффект ГОС, только ступени хуже различимы из-за меньшей

разницы показателя преломления раствор-кристалл и, возможно, меньшей толщины ступеней, чем у  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>. Сравнение дает результат:  $\Delta T_{м.з.} = 6.7 \pm 0.1^\circ\text{C}$  – по лазерно-интерференционной методике;  $\Delta T_{м.з.} = 6.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$  – по методике, изложенной выше. Также замечено, что скорость движения одиночных ступеней на грани (101) KDP существенно выше, чем у  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>.

Далее были проведены измерения  $\Delta T_{м.з.}$  растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> с добавлением некоторых примесей (табл. 1). Примеси добавлялись в кислые растворы с pH<2 и исходным значением  $\Delta T_{м.з.} \sim 3-3.5^\circ\text{C}$ . Данное значение  $\Delta T_{м.з.}$  считается для растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> достаточно малым значением, что показывает хорошее качество растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>.

Таблица 1. Данные измерений  $\Delta T_{м.з.}$  растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> с добавлением некоторых примесей

№ образца	$\Delta T_{м.з.}$ до добавления примеси, $\pm 0.5^\circ\text{C}$	$\Delta T_{м.з.}$ после добавления примеси, $\pm 0.5^\circ\text{C}$			
		Fe(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgIO <sub>3</sub>	CsOH	метилметакрилат
1	3-3.5	25	-	-	-
2	3-3.5	-	3.5	-	-
3	7	-	-	8.5	-
4	3-3.5	-	-	-	3.5

Исследования растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> после дополнительной очистки осаджением первой фракции [4] не выявили величины  $\Delta T_{м.з.}$  заметно превышающей точность измерений, т.е.  $\sim 1^\circ\text{C}$ . Влияние Ni проверено качественно на уровне 10<sup>-2</sup> вес.%. По сравнению габитуса паразитных кристаллов с контрольным раствором без добавки Ni отмечено сильное отравляющее действие на грань (100) и зеленоватый оттенок кристаллов, вероятнее всего сектора призмы.

## Заключение

Разработана методика по оценке качества растворов на основе измерения «мертвой зоны» растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>. Получены данные по влиянию примесей (Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgIO<sub>3</sub>, CsOH, метилметакрилат) на ростовые качества растворов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>. Продолжается проверка других примесей и влияние конструктивных материалов, используемых в установке кристаллизатора, имеющих непосредственный контакт с растворами. Получены некоторые кинетические зависимости для одиночных ступеней на грани (101).

## Список литературы

1. Воронцов Д.А., Ершов В.П. «Методика оценки качества растворов для выращивания кристаллов KDP» // Вестник ННГУ. Сер Физическая. 2006. Вып. 1(9). С. 132–136.
2. Рубаха В.И., Бабин А.А., Котова М.А. Тез. Докл. НКРК-ХI «Скоростной рост кристаллов  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub>», Москва, 14-17 декабря 2004.
3. Рубаха В.И., Котова М.А. Тез. Докл. МКРК-7 «Исследование растворимости соли  $\alpha$ -LiJO<sub>3</sub> в воде».

Москва, 1988.

4. Способ измерения величины пересыщения раствора ( $\Delta T_0$ ), соответствующей началу роста граней призмы: пат. 1464516: МПК С30В 29/46 С30В 7/02/ Институт прикладной физики АН СССР / Рубаха В.И. // заявл.

09.02.1987; опубли. 10.04.1996. Б.И. №4193755/26. С. 48.

### STUDIES OF THE MORPHOLOGY OF GROWTH OF WATER-SOLUBLE CRYSTALS $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. THE INFLUENCE OF IMPURITIES ON CRYSTAL GROWTH $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

A.N. Sevryukova, A.P. Prokhorov, V.I. Rubakha  
Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,  
46 Ulyanova str., Nizhny Novgorod, Russia, [anna\\_13.08@mail.ru](mailto:anna_13.08@mail.ru), [prokhorov.artem@ipfran.ru](mailto:prokhorov.artem@ipfran.ru)

The growth technology and structural quality of crystals depend on the quality of raw material. The reason is that the presence of trace amounts of certain impurities in the raw material and, correspondingly, in the solution affects the growth kinetics of the (100) and (101) faces. In particular, some impurities significantly slow down the growth rate of prism faces and cause intersectorial stress, which is unacceptable for the production of large crystals using high-rate growth techniques. The  $\Delta T_{dz}$  value, which determines the validity of solutions for growing  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals, is an integral parameter of solution, characterizing the content of impurities distorting the prism face. This problem has become especially urgent in view of the studies on rapid growth of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals (which are under way at the Institute of Applied Physics (Nizhny Novgorod)), because, by analogy with the rapid growth of KDP crystal, the ratio of the growth rates of (100) and (101) faces determines to a great extent the rapid growth of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals. Lithium iodate ( $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>) single crystal is a promising nonlinear optical material, which used for efficient laser radiation conversion in the visible and near-IR regions. A technique for measuring the "dead zone" ( $T_{dz}$ ) of LiIO<sub>3</sub> solutions has been developed; data on the impact of Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgIO<sub>3</sub>, CsOH and methyl methacrylate on the growth of the (100) face of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals have been presented; and the dependences of the nucleation and motion of single steps on the degree of supersaturation have been measured. It is shown that the  $T_{dz}$  value makes it possible to estimate the validity of solutions for growing  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals. The results of measuring the face growth rates and step velocities for KDP and  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals are compared.

## РОСТ И СВОЙСТВА ШИРОКОАПЕРТУРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СИСТЕМ

А.П. Прохоров, А.Н. Севрюкова, В.В. Грибко, М.А. Новиков  
 Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова, 46, 603950 Нижний Новгород, Россия  
 prokhorov.artem@ipfran.ru, anna\_13.08@mail.ru,  
 gribkovladimir@icloud.com, mnovik@ipm.sci-nnov.ru

В работе представлены результаты выращивания крупногабаритных профилированных монокристаллов KDP и DKDP скоростным методом (до 15 мм/сутки) для изготовления широкоапертурных оптических элементов для преобразования и модуляции частоты в мощных лазерных системах. Проведенные исследования показали влияние параметров роста на величину удельного сопротивления в оптических элементах.

### Введение

Кристаллы группы KDP (ADP, DKDP, и др.) широко применяются в лазерной технике в качестве электрооптических элементов: затворов, модуляторов и т.д. [1] Данные кристаллы в настоящее время активно применяются на мощных лазерных системах. Это связано, прежде всего, с тем, что электрооптические элементы должны обладать большой апертурой ( $410 \times 410 \times 10$  мм<sup>3</sup>). Увеличение энергетических характеристик лазеров в современных и перспективных приложениях предполагает использование оптических элементов все большего размера, что накладывает новые требования на технологию их изготовления, в том числе, роста кристаллических буль для изготовления широкоапертурных нелинейно-оптических элементов. В связи с этим к полученным кристаллооптическим элементам выдвигаются высокие требования к параметрам нелинейности кристаллов, остаточному поглощению, порогу разрушения, к углам синхронизации фаз для генерации гармоник, оптико-механической обработке, искажению волнового фронта и т.д.

В данный момент известно несколько методик роста крупногабаритных кристаллов группы KDP – это рост в собственной огранке из точечной затравки [2], а также моносекториальный рост из плоскопараллельной затравки в форме [3]. Одним из преимуществ моносекториального роста из плоскопараллельной затравки в форме является больший процент выхода готовых элементов. В настоящей работе исследуется влияние параметров роста и ростовых дефектов на омическое сопротивление электрооптических элементов, выращенных скоростным методом в ростовой форме.

### Экспериментальная часть

Метод скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов [4] состоит в следующем: затравка в виде пластины, вырезанной параллельно одной из естественных граней кристалла, помещается на дно специальной кристаллизационной формы, обычно прямоугольного сечения с вертикальными боковыми стенками. Размеры поперечного сечения и ориентация рабочей грани затравки относительно стенок камеры выбираются такими, чтобы полученный в процессе выращивания кристалл по своим размерам и ориентации максимально соответ-

ствовал форме и ориентации оптического элемента (элементов), который будет затем из него изготовлен.

В данной работе исследуются образцы монокристаллов KDP, которые были выращены в форме размером  $420 \times 420 \times 70$  мм<sup>3</sup>, в кристаллизаторе объемом 150 литров. Рост осуществлялся в термостатированных условиях при абсолютных пересыщениях, не превышающих 3°C, и уровне pH раствора, равным ~2.7. Основной ростовой гранью являлась грань (101) – грань бипирамиды. Для приготовления раствора использовалась соль KDP марки Prochem inc. с содержанием примесей Fe 50 ppb, Mg 50 ppb, Si 100 ppb, Al 50 ppb, Cr 89 ppb. Так как для обеспечения моносекториального скоростного роста кристаллов группы KDP в большинстве случаев необходимо, чтобы скорости роста граней призмы и бипирамиды были близки, контроль примесного состава раствора является важной составной частью практики выращивания кристаллов. Источником примесей может служить, в первую очередь, сырье, из которого приготавливается рабочий раствор. В качестве растворителя используется деионизованная вода. К сожалению, в настоящее время нельзя четко и в полном объеме сформулировать требования к примесному составу сырья для выращивания кристаллов типа KDP. Это связано с тем, что пока исследовано влияние ограниченного числа примесей, преимущественно примесей 2-х и 3-х валентных металлов. Влияние других примесей изучено в меньшей степени.

Для исследования качества растворов для выращивания кристаллов KDP использовалась поляризационно - интерференционная установка, разработанная в лаборатории выращивания водорастворимых кристаллов ИПФ РАН [5]. На рис. 1 показаны результаты проверки раствора, приготовленного из сырья марки Prochem inc. (ОСЧ) – соль дигидрофосфата калия. Из положения кривых на графике относительно «эталонных» кривых можно сделать вывод о том, что кривые совпадают с «эталонной» кривой, соответствующей «чистому» раствору (рис. 1). В качестве «эталонных» растворов были выбраны растворы с различными концентрациями примеси Fe<sup>3+</sup>. Примесь Fe<sup>3+</sup> была выбрана потому, что, во-первых, тормозящее действие ее на рост граней {100} кристаллов группы KDP достаточно хорошо изучено, а, во-вторых, в силу распространенности различных соединений железа в природе, они присут-

ствуют в том или ином виде во всех бытовых примесях.

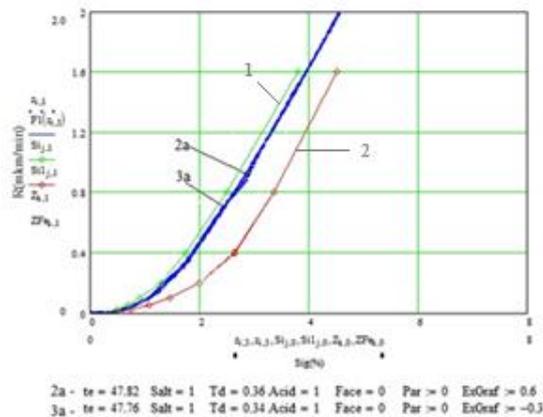


Рис. 1. Зависимость скорости роста (R) грани (100) KDP от пересыщения ( $\sigma$ ). 1 – «эталонный» раствор,  $C_{Fe} = 0$ ; 2 – «эталонный» раствор,  $C_{Fe} = 16$  ppm; 2a, 3a – раствор для выращивания кристалла KDP партии Prochem inc.

Скорость роста монокристаллов составляла до 15 мм/сутки. Выращенные кристаллические булы размерами  $405 \times 420 \times 70$  мм<sup>3</sup> ориентировали и распиливали на элементы толщиной 13 мм и площадью основания  $325 \times 330$  мм<sup>2</sup>. Далее вырезанные образцы шлифовались, после чего просветлялись. Вид оптико-механической обработки – алмазное микрофрезерование. Шероховатость сторон, полученных оптических элементов составляла ~ 6 нм.



Рис. 2. Элемент I типа KDP

Измерения сопротивлений образцов проводились на тераомметре Metrel TeraOhmXA 10 kV MI 3210, позволяющем подавать постоянное напряжения до 10 кВ, измерять сопротивление, индекс поляризации, коэффициент абсорбции и коэффициент рассеивания. Измерения сопротивления проводилось по трех электродной схеме при напряжении до 10 кВ (Рис. 3).

По итогам измерений были получены карты распределения удельного сопротивления по по-

верхности исследуемых образцов. На картах распределения удельного сопротивления

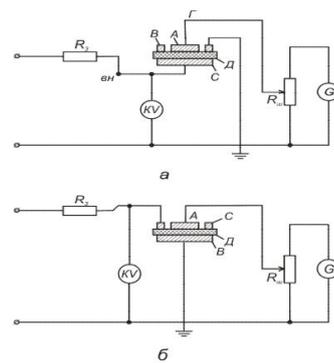


Рис. 3. Схема измерения удельного объемного (а) и поверхностного (б) сопротивления образцов: А – измерительный электрод; С – токозадающий электрод; В – охранный электрод; Д – диэлектрик

присутствуют неоднородности, это может быть обусловлено наличием дефектов роста, которые в свою очередь являются следствием высоких скоростей роста и морфологической неустойчивости растущей грани монокристалла.

### Заключение

В ходе исследований были выращены кристаллы размерами  $405 \times 420 \times 70$  мм<sup>3</sup> (KDP) методом скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов. Из выращенных кристаллических булы получены элементы размерами  $325 \times 330 \times 13$  мм<sup>3</sup>. Данные элементы обладают высоким показателем оптической однородности и коэффициентом нелинейности. Результаты исследования показывают, что изменение однородности элемента может быть вызвано морфологической неустойчивостью растущей грани монокристалла, а также вредным влиянием примесей в растворе на кинетику роста.

### Список литературы

1. Лузиков В.М., Сало В.И., Колыбаева М.И., и др. Монокристаллы KDP/DKDP для мощных лазеров. Выращивание, свойства, применение. Харьков. 204. 336 с.
2. Vespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P. and Katsman V.I. // Jemna Mechaika a Optika. 1995. 5 - 6/95. P. 156.
3. Колыбаева М.И., Сало В.И., Притула И.М., и др. // Кристаллография 2004. Т. 49. № 2. С. 320-324
4. Кацман В.И. Устройство для скоростного выращивания профилированных и ориентированных моносекториальных кристаллов группы KDP из раствора. Патент №2176000, 2000.
5. Воронцов Д.А., Ершов В.П. «Методика оценки качества растворов для выращивания кристаллов KDP» // Вестник ННГУ. Сер Физическая. 2006. Вып. 1(9). С. 132-136.
6. Левченко А.Н. // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія "Радіофізика та електроніка". № 927. 2010. Випуск 16. С. 22-30.

## GROWTH AND PROPERTIES OF WIDE-APERTURE OPTICAL ELEMENTS FOR HIGH-POWER LASER SYSTEMS

A.P. Prokhorov, A.N. Sevryukova, V.V. Gribko, M.A. Novikov  
Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, 46 Ulyanova, Nizhny Novgorod, Russia,  
prokhorov.artem@ipfran.ru, anna\_13.08@mail.ru, gribkovladimir@icloud.com,

The work presents the results of growing large-sized profiled KDP and DKDP monocrystals method of high-speed growing of monosectoral profiled crystals. High-speed growing method includes the following steps. The wafer seed cut parallel to one of the natural faces of the crystal is put to the special crystallization form bottom, usually rectangular with vertical side walls. The cross-sectional size and orientation of the working face of the seed relative to the walls of the chamber are selected such that the resulting crystal size and orientation to be the most consistent with the shape and orientation of the optical element which is planned to be made of it.

In this work we research samples of KDP and DKDP monocrystals (fig.1a) (the percentage of deuterating is no less than 97, 6%) (fig. 2) of Z-cut grown in the 320×320×70 mm form in 150 L crystallizer. The growth was carried out in isothermal conditions at absolute oversaturation not exceeding 3 °C and the pH of the solution equal to ~2.7. Crystals' grew by the brink of the bipyramid. To prepare the solution we used the salt KDP Prochem inc. with the following impurities: Fe 50 ppb, Mg 50 ppb, Si 100 ppb, Al 50 ppb, Cr 89 ppb. The monocrystals growth speed was up to 15 mm per 24 hours. The grown crystal boule was 307×320×70 mm<sup>3</sup> (KDP), 303×320×70 mm<sup>3</sup> (DKDP) were oriented and cut to elements with a thickness of 10 mm. The samples' resistance measurements were held via teraohmmeter Metrel TeraOhmXA 10kV MI 3210 (the instrument error does not exceed 5%), which allows to apply a DC voltage up to 10 kV, and measure resistance, polarization index, absorption index and coefficient of dispersion. Resistance measurements were carried out on three electrode scheme (primary, measuring and guard electrodes) with a voltage up to 10 kV. In the course of work we obtained maps of resistivity distribution in the studied samples. According to the results of the measurements current-voltage characteristics of the samples close to linear were obtained, which corresponds to the high quality of the grown samples. Also we measured the distribution maps of the magnitude of the resistivity for sample 325×330×13 mm<sup>3</sup>. Heterogeneity on the resistivity distribution maps were caused by the presence of growth defects which in turn are the consequence of high growth rates and morphological instability of the growing face of the crystal.

## РЕНТГЕНОВСКАЯ ИМПУЛЬСНАЯ РАДИОГРАФИЯ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ X- И PZ-ПИНЧЕЙ

А.Г. Русских<sup>1</sup>), А.С. Жигалин<sup>1</sup>), А.П. Артемов<sup>1</sup>), А.В. Федюнин<sup>1</sup>), В.И. Орешкин<sup>1</sup>), С.А. Чайковский<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск, Россия,  
russ@ovpe2.hcei.tsc.ru, zhigalin@ovpe2.hcei.tsc.ru, aap545@gmail.com, fed@ovpe2.hcei.tsc.ru,  
oreshkin@ovpe.hcei.tsc.ru

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН,  
ул. Амундсена 106, Екатеринбург, Россия, stas-chaikovsky@yandex.ru

Описана система импульсной рентгеновской радиографии на основе использования X- и PZ-пинча. Показана возможность применения такой диагностической системы для исследования структуры относительно малоплотных плазменных объектов, существующих короткое время. Приведена конструкция рентгеновского радиографа, в которой узел с источником излучения соединен с сильноточным генератором гибким кабельным токопроводом. Данное техническое решение позволило существенно расширить область применения такого диагностического метода как импульсная рентгеновская радиография на основе использования X- и PZ-пинча.

### Введение

Для исследования структуры быстро изменяющихся во времени объектов, начиная с 1982 года, в Физическом институте им. Лебедева (г. Москва) начали использовать вспышку рентгеновского излучения X-пинча [1], источник которого имеет размер 1-10 мкм и длительность свечения ≈ 1 нс. Существенным ограничением использования такого источника излучения являлось то, что он был реализован на генераторах, имеющих значительные габариты [2-5]. Начиная с 2008 года, в ИСЭ СО РАН (г. Томск) начали развигать радиографическую диагностику на базе малогабаритных мощных генераторов тока XPG, нагрузкой которых также являлся X-пинч [6]. Такой тип генераторов имеет габариты 40х40х30 см<sup>3</sup> и допускает транспортировку, а, следовательно, существенно расширяет возможности экспериментаторов. Существенным шагом в развитии этой технологии было то, что было найдено техническое решение, позволяющее разделить генератор тока и узел генерации излучения. Начиная с 2010 года в рентгеновских радиографах, наряду с нагрузкой в виде X-пинча, в ИСЭ СО РАН начали использовать точечный рентгеновский источник на основе миниатюрной плазменной струи. Такой тип нагрузок получил

название Point Z-pinch (PZ-пинч) [7]. PZ-пинч обеспечивает вспышку рентгеновского излучения, по длительности аналогичную X-пинчу, размерами, лишь незначительно превышающими размеры вспышки X-пинча, но имеющий явное преимущество: многократность использования без вскрытия вакуумной камеры и отсутствие дорогостоящих микропроводников.

### Малогабаритный рентгеновский радиограф на основе X-пинча

X-пинч представляет собой обычно 4 проводника диаметром 10–30 мкм, скрещенных между собой в форме буквы "X" [2]. При пропускании по X-пинчу импульса тока с амплитудой  $I_m$  (150–300 кА) и временем нарастания  $t$ , для которого выполняется условие  $I_m/t > 1$  кА/нс [3], в области перекрестия проволочек образуется источник мягкого рентгеновского излучения размером в несколько микрон (в диапазоне энергии квантов 1–5 кэВ), а его длительность обычно не превышает 1 нс.

Благодаря таким свойствам источник излучения на основе X-пинча может использоваться для рентгеновского зондирования с микронным пространственным и наносекундным временным разрешением. В ИСЭ СО РАН разработаны мало-

габаритные импульсные генераторы тока с амплитудой 200-300 кА и фронтом 180-240 нс [8]. Особенностью конструкции данных генераторов является использование компактных низкоиндуктивных конденсаторно-коммутаторных сборок [9]. На этих генераторах в экспериментах с X-пинчами продемонстрирован источник мягкого рентгеновского излучения размером порядка 3–10 мкм при длительности импульса не более 1 нс в спектральном диапазоне энергий квантов  $h\nu = 1-4$  кэВ [10].

Как показано на рис. 1, теневое изображение исследуемого объекта регистрировалось на фотопленку (Микрат или РФ-3). Такая диагностика успешно применяется для исследования быстропротекающих физических процессов, таких как взрыв проводников (см. рис. 2) [11]. Для того, чтобы получить не только качественное представление о структуре исследуемого объекта, но и количественно оценить плотность вещества, между исследуемым объектом и фотопленкой располагают фильтр с напыленным ступенчатым ослабителем, состоящим из того же вещества, что и исследуемый объект. Если излучение радиографа, проходя через разные объекты, проходит через одинаковое количество вещества, приходящееся на единицу площади, то степень почернения фотопленки будет одинаковой. Сравнивая плотность почернения фотопленки в области исследуемого объекта и в области ступенчатого ослабителя при этом, зная толщину ступенчатого ослабителя, можно оценить линейную плотность и погонную массу исследуемого объекта.

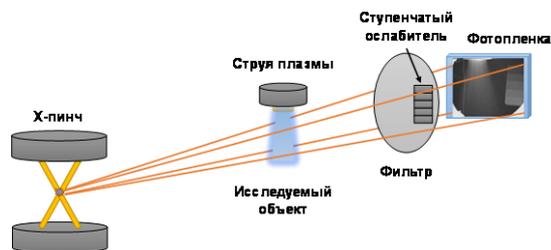


Рис. 1. Типичная схема регистрации изображения исследуемого объекта

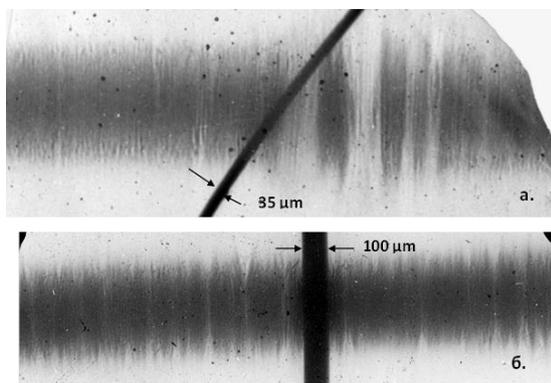


Рис. 2. Изображения взрывающегося алюминиевого проводника: а - начальный диаметр проводника 35 мкм, б - начальный диаметр проводника 50 мкм

Для того, чтобы получить максимальный коэффициент увеличения либо максимально приблизить источник излучения к исследуемому объекту была разработана технология гибкой передающей линии, позволяющая расположить X-пинч в выносном модуле. Вид такого конструктивного решения приведен на рис. 3.

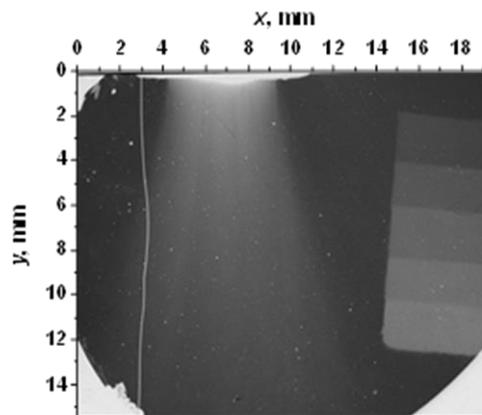


Рис. 3. Изображение висмутовой плазменной струи, формирующейся в вакуумном дуговом разряде. Справа изображение ступенчатого ослабителя

На рис. 4 приведен пример использования такой схемы применительно к исследованию структуры плазменных струй вакуумных дуговых разрядов. Струя плазмы формировалась при испарении висмутного катода. Ток дугового разряда составляла 50 кА при времени нарастания 6.5 мкс. Изображение получено на 8-й микросекунде горения дугового разряда.

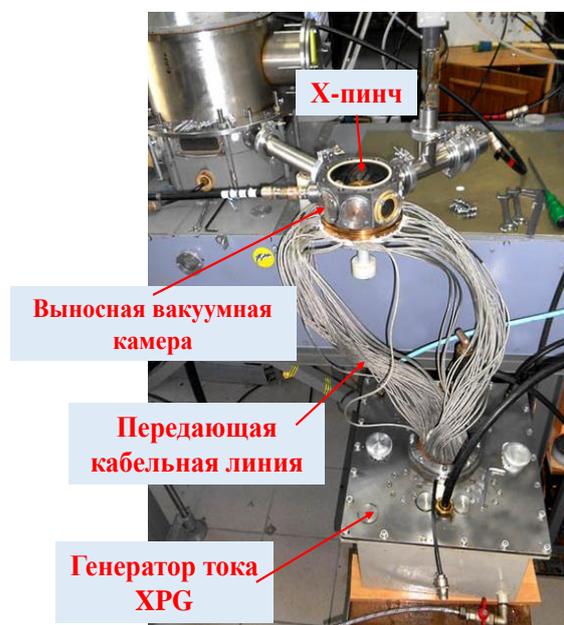


Рис. 4. Изображение висмутовой плазменной струи, формирующейся в вакуумном дуговом разряде. Справа изображение ступенчатого ослабителя

### Малогабаритный рентгеновский радиограф на основе PZ-пинча

При использовании миниатюрной струи плазмы (рис. 5) вместо скрещенных проводников X-пинча, при величине межэлектродного зазора 1.3-1.5 мм также формируется единичный источник излучения [12].

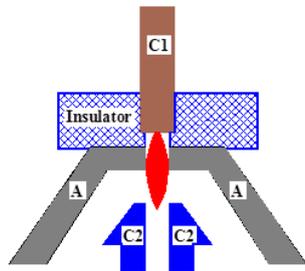


Рис. 5. Принципиальная схема инъекции плазменной струи с помощью дугового разряда.  $C_1$  - высоковольтный электрод дугового разряда (катод);  $C_2$  - высоковольтный электрод сильноточного генератора; А - обратный токопровод сильноточного генератора и дугового разряда (анод)

Размер излучающей области PZ-пинча в диапазоне энергий квантов от 1.5 до 3 кэВ составляет  $13 \pm 2$  мкм в диаметре и  $24 \pm 2$  мкм в высоту для плазменной струи из алюминия,  $7 \pm 2$  мкм в диаметре и  $17 \pm 2$  мкм в высоту для плазменной струи из олова. Длительность вспышки рентгеновского излучения составляет 2–3 нс. Полный за импульс выход излучения в спектральном диапазоне 1.56–1.9 кэВ достигает 50 мДж в полный телесный угол.

С точки зрения импульсной радиографии, в мягком рентгеновском диапазоне спектра применение PZ-пинча хотя и уступает X-пинчу в пространственным разрешении, имеет два существенных преимущества. Первое: энергия квантов излучения PZ-пинча лежит в диапазоне до 3 кэВ, и плазма не излучает в более жесткой области спектра. Это способствует более высокой кон-

трастности изображений. Второе: отсутствует как необходимость в разборке вакуумной камеры после каждого срабатывания, так и необходимость трудоемкой процедуры установки нагрузки из микропроводников. Ресурс работы дугового разряда составляет около 50 срабатываний без переборки. После шлифовки торцевой части катода устройство снова готово к работе.

### Заключение

Разработанный метод позволяет проводить радиографические исследования с пространственным разрешением 10–20 мкм при временном разрешении 2–3 нс.

Работа поддержана РФФИ № 17-08-00131-а и № 15-08-03845.

### Список литературы

1. Захаров С.М., Иваненков Г.В., Коломенский А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 9. С. 1060.
2. Shelkovenko T.A., Pikuz S.A., Douglass J.D. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2006. V. 34. P. 2336.
3. Pikuz S.A., Sinars D.B., Shelkovenko T.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 035003.
4. Alexandrov V.V., Frolov I.N., Fedulov M.V. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2002. V. 30. № 2. P. 559.
5. Douglass J.D., Hammer D.A. // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 033503.
6. Rousskikh A.G., Oreshkin V.I., Chaikovskiy S.A. et al. // Phys. of Plasmas. 2008. V. 15. P. 102706.
7. Русских А.Г., Шишлов А.В., Жигалин А.С. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 11.
8. Ратахин Н.А., Федущак В.Ф., Эрфорт А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. № 50. С. 87.
9. Жарова Н.В., Ратахин Н.А., Саушкин А.В. и др. // ПТЭ. 2006. № 3. С. 141.
10. Артемов А.П., Лабецкая Н.А., Федюнин А.В. и др. // Краткие сообщения по физике. М.: ФИАН. 2010. № 6. С. 31.
11. Rousskikh A.G., Oreshkin V.I., Chaikovskiy S.A. et al. // Physics of Plasmas. 2008. V. 15. P. 102706.
12. Rousskikh A.G., Shishlov A.V., Zhigalin A.S. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 035011.

## PULSED X-RAY RADIOGRAPHY BASED ON USE OF X- AND PZ-PINCHES

A.G. Rousskikh<sup>1</sup>, A.S. Zhigalin<sup>1</sup>, A.P. Artyomov<sup>1</sup>, A.V. Fedunin<sup>1</sup>, V.I. Oreshkin<sup>1</sup>, S.A. Chaikovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., Tomsk, Russia, russ@ovpe2.hcei.tsc.ru, zhigalin@ovpe2.hcei.tsc.ru, aap545@gmail.com, fed@ovpe2.hcei.tsc.ru, oreshkin@ovpe.hcei.tsc.ru

<sup>2</sup>Institute of Electrophysics UB RAS, 106 Amundsen str., Ekaterenburg, Russia, stas-chaikovskiy@yandex.ru

A system of a pulse X-ray radiography based on the use of the X- and PZ-pinch is described. The possibility of using such a diagnostic system to study the structure of relatively low-density plasma objects of an existing short time is shown. The design of an X-ray radiograph in which a unit with a radiation source is spatially separated from a high-current generator is given, which made it possible to significantly expand the area of use of such diagnostic method.

# ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ЧЕРЕЗ СЛОЙ $\text{SiO}_2$ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Ю.П. Снитовский

ОАО «Интеграл», ул. И.П. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, [yu.snitovsky@tut.by](mailto:yu.snitovsky@tut.by)

Описана новая технология изготовления мощных СВЧ кремниевых  $n-p-n$  транзисторов в диапазоне частот  $\geq 1$  ГГц, базовые области которых сформированы имплантацией ионов  $\text{B}^+$  через слой  $\text{SiO}_2$  и эмиттерные окна с последующим введением в окна ионов  $\text{P}^+$  и отжигом в атмосфере  $\text{Ar}$ . Приведены параметры и характеристики таких транзисторов. Рассмотрено формирование карманов  $n^-$  и  $p^-$ -типа КМОП-структур с применением маски, состоящей из  $\text{SiO}_2$ . Процесс обеспечивает снижение трудоемкости изготовления и повышение процента выхода годных КМОП ИС.

## Введение

Известно [1], что ионная имплантация осуществляется при относительно низких температурах по сравнению с методом диффузии. Ей свойственны гибкость и универсальность процесса. Точный контроль глубины и профиля распределения примеси. Возможно получение неглубоких, а также ступенчатых переходов. Значительно сокращается производственный процесс. При легировании через маску примесь за счет рассеяния незначительно распространяется в горизонтальном направлении. Возможно образование перехода в полупроводнике через защитную поверхностную маску и др.

Ниже приведены результаты по формированию переходов мощного СВЧ-транзистора и карманов КМОП-структур с использованием ионной имплантации через защитную маску  $\text{SiO}_2$ .

## Технологии формирования структуры мощного СВЧ-транзистора

Основные операции, входящие в состав технологического маршрута формирования структуры мощного СВЧ-транзистора, изготовленного на эпитаксиальной однослойной структуре 10КЭФ1.8/350ЭКЭС0.01 (111) представлены на рис. 1 (новая технология) и рис. 2 (базовая технология).

Особенность метода формирования структуры транзистора по новой технологии [2] состоит в том, что маску формируют из термического  $\text{SiO}_2$  толщиной  $h$  (0.2-0.25 мкм) внутри окна под базовую область, которую вскрывают фотолитографией в относительно толстом слое  $\text{SiO}_2$  (0.9 мкм), полученном сочетанием термического окисления эпитаксиального слоя  $\text{Si}$  и пиролитического наращивания  $\text{SiO}_2$  перед легированием области охранного кольца. Области охранного кольца ( $p^+$ -пассивная база) легируют ионами  $\text{B}^+$  через пленку  $\text{SiO}_2$  по маске фоторезиста с окнами под охранной областью ( $D = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 100 \text{ кэВ}$ ). После вскрытия в пленке  $\text{SiO}_2$  эмиттерных окон проводят легирование базовой области путем одновременной имплантации ионов  $\text{B}^+$  через слой  $\text{SiO}_2$  и в эмиттерные окна с  $D = 1.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $E = 55 \text{ кэВ}$  (процесс самоформирования) с последующим легированием эмиттерных областей в эмиттерные окна ионами  $\text{P}^+$  с  $D = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $E = 30 \text{ кэВ}$  (процесс самосовмещения).

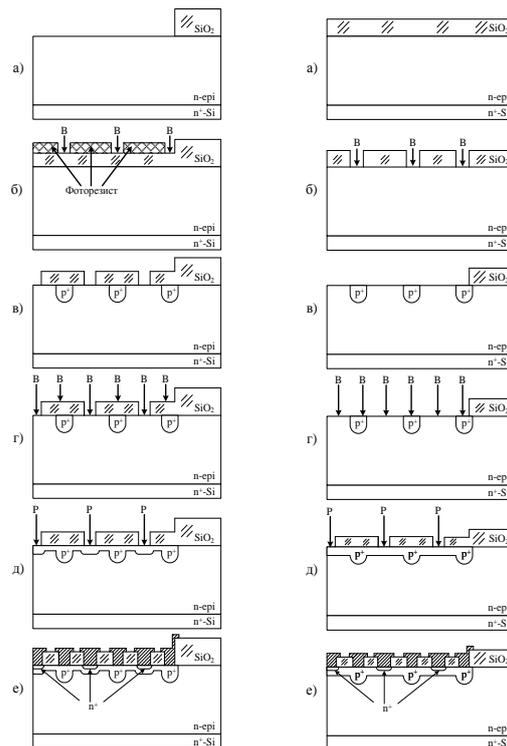


Рис. 1. Новая технология      Рис. 2. Базовая технология

Последующий отжиг структур, имплантированных ионами  $\text{B}^+$  и  $\text{P}^+$ , осуществляется в среде  $\text{Ar}$ . При этом глубина залегания  $p-n$ -перехода эмиттера  $x_j \sim 0.18$  мкм, поверхностное сопротивление  $R_s = 35 \text{ Ом/кв}$ . Финальной стадией изготовления активной транзисторной структуры является формирование многослойных контактов к  $\text{Si}$  на основе  $\text{Al}$  с барьерным слоем  $\text{Mo}$  (рис. 1е). При этом боковые участки эмиттерных  $p-n$ -переходов равноудалены от коллекторного на расстояние порядка толщины активного участка базы.

В базовой технологии после пирогенного наращивания слоя  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 0.65$  мкм) формируется  $p^+$ -пассивная база в процессе фотолитографии и травления окон в  $\text{SiO}_2$  с последующей имплантацией ионов  $\text{B}^+$  в окна в  $\text{SiO}_2$  ( $D = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $E = 40 \text{ кэВ}$ ). После отжига структур в среде сухого  $\text{O}_2$  проводится формирование области базы путем вскрытия окон в  $\text{SiO}_2$  и введения в них ионов  $\text{B}^+$  ( $D = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 40 \text{ кэВ}$ ) и последующим пиролитическим осаждением пленки  $\text{SiO}_2$  толщи-

ной  $\sim 0.3$  мкм. Последующий отжиг структур, имплантированных ионами  $V^+$ , осуществляется в две стадии: сначала во влажном  $O_2$ , а затем в сухом  $O_2$ . Формирование области эмиттера производится имплантацией ионов  $P^+$  ( $D = 3.5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ ,  $E = 35$  кэВ) в эмиттерные окна в  $SiO_2$  и последующего отжига структур в среде  $Ag$ .

При этом глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода эмиттера  $x_j \sim 0.18$  мкм,  $R_s \sim 35$  Ом/кв. Заключительная операция – формирование многослойных контактов к  $Si$  осуществляется так же, как и в новой технологии (рис. 2е). При этом боковые участки эмиттерных  $p$ - $n$ -переходов удалены от коллекторного на расстояние, большее толщины активного участка базы. Транзисторы в обоих случаях имели толщину активной базы  $\sim 0.20$ - $0.24$  мкм. Результаты испытаний сведены в таблице.

Таблица. Значения измеренных параметров транзисторов

Параметры транзисторов	Новая технология	Базовая технология
$P_{\text{вых}}$ , Вт ( $P_{\text{вх}} = 8$ Вт)	21.33	20.01
$\eta_k$ , %	79.60	58.96
$K_{\text{ур}}$	2.67	2.54
$R_{T \text{ п-к}}$ , °C/Вт	4.7	6.4
$f_{\text{гр1}}$ ( $I_k = 1.5$ А), ГГц	2.06	1.84
$f_{\text{гр2}}$ ( $I_k = 2.8$ А), ГГц	1.88	1.47
$C_k$ , пФ	14.8	16.2
$C_{\text{э}}$ , пФ	156	186
$U_{\text{ЭБО проб}}$ , В	5.5	4.8

Видно, что у транзисторов по новой технологии изготовления выходная мощность  $P_{\text{вых}}$ , КПД коллектора  $\eta_k$ , граничная частота  $f_{\text{гр}}$ , коэффициент усиления по мощности  $K_{\text{ур}}$ , пробивное напряжение эмиттер–база  $U_{\text{ЭБО проб}}$  больше, чем у традиционных транзисторов, а емкости эмиттерного  $C_{\text{э}}$  и коллекторного  $C_k$  переходов, тепловое сопротивление переход–корпус  $R_{T \text{ п-к}}$  меньше.

Результаты измерения выходных характеристик транзисторов в схеме ОЭ (рис. 3) демонстрируют, что при работе в линейном режиме (класс А) линейность усиления на транзисторах, изготовленных по новой технологии, будет лучше, поскольку нелинейные искажения у них выражены слабее.

Увеличение  $f_{\text{гр}}$  и улучшение  $P_{\text{вых}}$ ,  $\eta_k$ ,  $K_{\text{ур}}$  транзисторов, изготовленных по новой технологии по сравнению со стандартной, хорошо согласуется с предложенной моделью работы мощного СВЧ-транзистора [3].

Уменьшение  $C_k$  транзисторов, изготовленных по новой технологии может быть объяснено различием в геометрии исследуемых структур, а именно планаризацией фронта ОПЗ коллекторного  $p$ - $n$ -перехода и уменьшением его площади. Снижение концентрации бора вдоль боковых участков эмиттерного  $p$ - $n$ -перехода в новой технологии по сравнению со стандартной [4] позволяет объяснить уменьшение  $C_{\text{э}}$ . В то же время более низкий уровень концентрации примесей у боковых участков эмиттерного  $p$ - $n$ -перехода в новой технологии обуславливает и повышение  $U_{\text{ЭБО проб}}$  по сравнению со стандартной технологией.

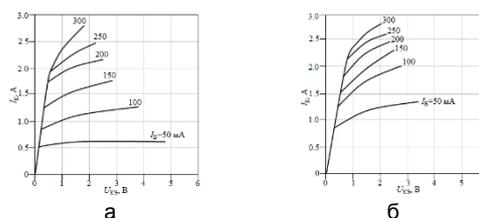


Рис. 3. Выходные характеристики транзисторов в схеме ОЭ, изготовленных по новой технологии (а) и по базовой (б)

Отметим, что новая технология изготовления транзисторов не требует изменения комплекта фотошаблонов. При этом исключается критичный этап совмещения фотошаблонов эмиттерных и базовых областей. Легирование эмиттерной области ионами  $P^+$  осуществляется в те же самые эмиттерные окна, что и при легировании базы, чем достигается эффект самосовмещения и отсутствие образования углубления в области перехода база–коллектор. Кроме этого отжиг областей базы производится в среде  $Ag$ , что повышает процент электрически активных ионов  $V^+$ , позволяет снизить дозу имплантации и не противоречит результатам работы [5].

### Технология формирования карманов $n^-$ и $p^-$ типа КМОП-структур

Экспериментальные исследования проводились на КМОП-структурах, изготовленных на пластинах  $Si$  КЭФ 4.5 (100), карманы которых изготавливались по новой [6] технологии (рис. 4).

Существенным в новом способе является то, что в качестве источника диффузии для создания  $n$ -кармана используют термический  $SiO_2$  толщиной  $h$  (0.1-0.2 мкм), легированный примесью  $n$ -типа с коэффициентом сегрегации  $m > 1$  и длиной среднего проективного пробега, удовлетворяющего условию  $(R_{p_n} + 5\Delta R_{p_n}) \leq h$ , что обеспечивает легирование  $Si$  из источника ограниченной концентрации. Кроме того, легирование  $Si$  идет локально в процессе термообработки, что обеспечивается удалением той части  $SiO_2$ , которая находится в областях  $p$ -кармана. Легирование областей  $p$ -кармана осуществляют через  $SiO_2$  с защитой фоторезистивной маски ионами примеси  $p$ -типа с  $R_{p_p} \geq h$ , с последующим удалением залегированной части  $SiO_2$ , что обеспечивает попадание необходимой примеси необходимой концентрации в области  $p$ -кармана.

В связи с использованием для диффузии в  $Si$  2-х различных источников отпадает необходимость в использовании маски из  $Si_3N_4$ , что значительно снижает остаточные напряжения в  $Si$  ( $\sim 100$  раз) [7].

Новая технология формирования карманов включает следующие операции (рис. 4). Окисление  $Si$  проводили в сухом  $O_2$  до получения толщины  $SiO_2 \sim 0.11$  мкм. Затем всю поверхность легируют ионами  $P^+$  с  $E = 36$  кэВ и  $D = 3.2 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ , что удовлетворяет условию  $R_{p_n} + 5\Delta R_{p_n} \leq h$ .

При этом ионы  $P^+$  легируют только  $SiO_2$ , не проникая в  $Si$ .

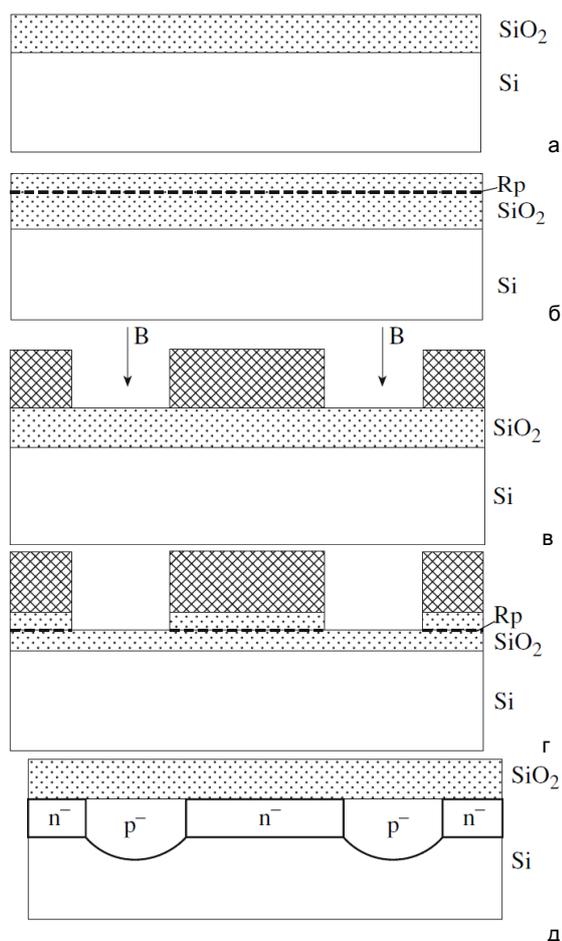


Рис. 4 Основные этапы изготовления двух карманов КМОП-структур по новой технологии

Далее наносят фоторезист и фотолитографией создают рисунок р-кармана, проводят легирование ионами В<sup>+</sup> с  $E = 100$  кэВ и  $D = 1.25 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, что удовлетворяет условию  $R_{p_p} \geq h$ . После легирования В<sup>+</sup> SiO<sub>2</sub> из областей р-типа вытравливают, фоторезист удаляют. После химической обработки проводят разгонку примесей р- и n-типа в карманах одновременно в среде N<sub>2</sub>. Окончательный вид структуры показан на рис. 4д.

## ION IMPLANTATION THROUGH A LAYER OF SiO<sub>2</sub> AND THE POSSIBILITY OF ITS USE IN THE MANUFACTURING OF SEMICONDUCTOR DEVICES

Yu. P. Snitovsky

ОАО «Integral», 121А I.P. Kazinca str., 220108 Minsk, Belarus, yu.snitovsky@tut.by

In this article, ion implantation through the thermal SiO<sub>2</sub> and the possibility of its use in the manufacturing of base region of power microwave transistor and as the material of the mask for n<sup>-</sup>- and p<sup>-</sup>-wells for CMOS memory circuits is considered. It is established that the ion projected ranges for the n- and p-type dopants obey the empirical relations  $(R_{p_n} + 5\Delta R_{p_n}) \leq h$  and  $R_{p_p} \geq h$ , respectively, where  $h$  is the mask thickness.

### Заклучение

Показана возможность формирования активных областей мощного СВЧ-транзистора путем имплантации ионами В<sup>+</sup> кремния через слой термического SiO<sub>2</sub> и эмиттерные окна в нем с последующим введением в них ионов Р<sup>+</sup> и отжигом в атмосфере Аг. Это обеспечивает формирование эмиттерных р–n-переходов, равноудаленных от коллекторного, на расстояние ~толщины активного участка базы. Процесс позволяет снизить трудоемкость изготовления, улучшить энергетические и частотные параметры и выходные характеристики  $I_k = f(U_{кз})$  транзисторов.

Благодаря упрощению конструкции маски и техпроцесса ее изготовления, снижена трудоемкость изготовления КМОП ИС с 2-я карманами, а благодаря маске, состоящей только из термического SiO<sub>2</sub>, величина остаточных напряжений в поверхностных слоях Si уменьшилась, что обеспечивает снижение дефектности и повышение выхода годных. Показано, что длины пробегов ионов n- и р-типа связаны с толщиной  $h$  маски эмпирическим соотношением  $(R_{p_n} + 5\Delta R_{p_n}) \leq h$  и  $R_{p_p} \geq h$  соответственно.

### Список литературы

1. Технология ионного легирования / Пер. с япон.; под ред. П.В. Павлова. М. 1974.
2. Снитовский Ю.П., Матюшевский А.П. // А. с. 1828333 СССР с пр. 04.11.1989.
3. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П., Соловьев Я.А. // Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. тр. Красноярск: СФУ, 2017.
4. Snitovsky Yu.P., Nelayev V.V., Efremov V.A. // Russian Microelectronics. 2007. V. 36. № 5. P. 409-414.
5. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Курьязов В.Д., Темкин М.М. // Микроэлектроника. Т. 17. вып. 3. С. 256-260.
6. Круковский В.Л., Чертов Г.С., Герасимчик Н.Н., Кречко М.М., Снитовский Ю.П., Воронин А.Д. // А. с. 1669333 СССР с пр. 05.06.1989.
7. Nelayev V., Snitovsky Yu., Krasikov M. // Mixed design of integrated circuits and systems (MIXDES 2005): proc. of the 12<sup>th</sup> Int. Conf. Krakow, Poland 22-25 June 2005. V. 1. P. 285-289.

## Авторский указатель

Abadias G.	355	O'Connell J.	101, 106	Азарко И.И.	70
Akilbekov A.	103, 108	Paduch M.	14	Айад Х.А.Э.	196
Aralbaeva G.	106, 108	Paiuk O.P.	190	Акилбеков А.Т.	343
Arno Janse van Vuuren	114	Paramonova V.V.	14	Аллаяров С.Р.	51
Bondarenko G.G.	14, 23	Pimenov V.N.	14	Аль-Адеми Я.Т.А.	198
Borovitskaya I.V.	14	Pinkovska Myroslava	96	Аль-Машатт Е.А.А.	198
Çapalı Veli	89, 98, 111, 116	Popok Vladimir N.	301	Амренова А.У.	239
Caselle M.	431	Popov Volodymyr	96	Анашкина Н.Е.	205
Ceynowa Florian A.	301	Poznyrev E.N.	23	Анищик В.М.	380
Chilingaryan S.	431	Pshenichnaia A.A.	18	Антонов И.Н.	152
Chirumamilla Manohar	301	Quercia A.	122	Артемов А.П.	30, 449, 473
Coccorese V.	122	Reshetnikov A.A.	23	Артемов В.В.	320
Czarnaka K.	263	Revutska L.O.	190	Асадчиков В.Е.	431, 452
Daniliuk A.Yu.	355	Rymzhanov R.A.	108	Асташинская М.В.	358
Dauletbekova A.	103, 106	Saifulin M.	106, 108	Асташинский В.М.	84, 398
Deshkovskaya A.	93	Saladukhin I.A.	355	Ахмед А.А.А.	198
Dub S.N.	355	Şekerci Mert	20, 27, 98 111, 116	Ашкинази Е.Е.	425
Duran I.	154	Shestakov N.P.	18	Базаров В.В.	304
Fedorov V.A.	16	Shlykova A.A.	16	Баззал Ходор	33
Gaidar A.I.	14	Shmatko Galyna	96	Байгаринова Г.А.	390
Gaidar Galyna	96	Skuratov V.A.	106, 101, 114	Бакиров М.М.	351
Gasanov M.F.	16	Starchyk Margaryta	96	Баран Л.В.	200, 417
Gribkov V.A.	14	Stronski A.V.	190	Барковская М.М.	361
Gudymenko A.Yo.	190	Tambasov I.A.	18	Басалай А.В.	84
Ibraeva Anel	114	Tilki Tahir	111, 116	Баскаков С.А.	217
Ivanenko A.A.	18	Trokhimchuck P.P.	193	Баталов Р.И.	202, 306
Kaplan Abdullah	20, 27, 89, 111, 116	Uglov V.V.	355	Бахтеев И.С.	335
Kaplan Ali Nadi	98	Varnina Valentina	96	Баязитов Р.М.	202, 306
Kazenov K.B.	23	Viererbl L.	154	Бедин С.А.	119, 309, 320
Koltunowicz T.	266	Vlasukova L.	103	Белов А.И.	150, 152
Kryskov Ts.A.	190	Vuichyk M.V.	190	Белоус В.А.	364, 367
Kuech T.	44, 122	Wendler E.	219, 345	Беляев А.Е.	428
Lahderanta E.	190	Wieck A.	172, 253	Береснев В.М.	406
Lee Michael	101	Yavuz Mustafa	111, 116	Бизяев Д.А.	309
M. Yefanov O.	423	Zdorovets M.	106, 114	Бобрович О.Г.	412
Makhavikou M.	103	Zlotski S.V.	355	Богданова Х.Г.	435
Marchenko Larysa	96	Zukowski P.	263	Божаткин В.А.	169
Martseniuk L.S.	25	Абади Г.	388	Бойправ О.В.	198
Morozov E.V.	14	Абдулхадиди Х.Д.А.	196	Болтовец Н.С.	428
Murzalinov D.	103	Аверин А.А.	75, 78	Большакова И.А.	44, 122, 154
Oleksenko P.F.	190	Агеев О.А.	333	Бондар О.В.	406
		Адамчук Д.В.	253	Борздов А.В.	36
				Борздов В.М.	36

Бородавченко О.М.	125	Габдуллина А.Т.	239	Дьячкова И.Г.	140
Босак Н.А.	417	Газизова М.Ю.	236	Дьячкова Т.П.	263
Бринкевич Д.И.	228, 409	Гайдар Г.П.	131, 222	Елфимов Д.А.	452
Буганов О.В.	38	Гацкевич Е.И.	244	Емельянов А.В.	295
Бузмаков А.В.	431, 452	Герасименко Н.Н.	119	Жабборов А.Б.	466
Бузун А.А.	433	Голковский М.Г.	343	Живулько В.Д.	125, 219
Булавин М.В.	44, 122	Головчук В.И.	225, 228, 231	Жигалин А.С.	30, 449, 473
Булатов А.Р.	435	Голосов Д.А.	438	Жигулин Д.В.	331, 464
Булойчик Ж.И.	41	Гончаров В.К.	317, 433, 444	Жидков М.В.	208, 236, 258
Бумай Ю.А.	225	Горбачук Н.И.	172, 253	Жилинский В.В.	400
Бунин И.Ж.	205	Горохов Г.В.	62	Жукалов В.И.	292
Буреев О.А.	208	Горушко В.А.	271	Жукешов А.М.	239
Бурмаков А.П.	312	Горшков О.Н.	152	Жумадилов К.Ш.	142
Бухараев А.А.	309	Грабчиков С.С.	72	Завадский С.М.	438
Бушкевич И.А.	211, 412	Гракович П.Н.	51	Загорский Д.Л.	119, 309, 320
Бык А.П.	433	Гревцева И.Г.	58	Заднепровский Ю.А.	364, 367
Быценко О.А.	214, 373	Грибко В.В.	447, 471	Зажогин А.А.	53
Быченко Д.С.	62	Гринченко М.В.	263	Зажогин А.П.	33, 41
Бычков П.В.	433	Громов А.Н.	214	Зайков В.А.	329, 331
Вабищевич Н.В.	228, 409	Громов В.Е.	326	Замковец А.Д.	38
Вабищевич С.А.	228, 409	Губанов В.А.	378	Заяц Г.М.	169
Валеев В.В.	304	Гулай А.В.	417	Звягин А.И.	287
Валеев В.Ф.	231, 306, 351	Гулай В.А.	417	Здоровец М.В.	142
Валько Н.Г.	376	Гумаров А.И.	225, 231	Зимич А.И.	164
Василец В.Н.	217	Гумаров Г.Г.	351	Злоцкий С.В.	388
Васильев А.В.	44, 122, 154	Гусаков Г.А.	134	Золотов Д.А.	431, 452
Васильев В.В.	314	Гусакова О.В.	383	Зубарь Т.И.	256
Васильев В.К.	152	Гусакова С.В.	383	Зырянов С.С.	48
Васильевский И.С.	44, 122	Гусаров С.В.	358	Иванов Ю.Ф.	269, 323, 326
Вилейшикова Н.П.	53	Гусейнов Н.Р.	241, 331, 390	Иванова А.И.	455
Вилья Н.П.	438	Гут М.М.	46	Иванова О.В.	323
Виноградов Д.В.	425	Гущина Н.В.	119	Ивлев Г.Д.	202, 244, 306
Власов И.И.	78	Даулетбекова А.К.	343	Имаметдинов Э.	208
Власукова Л.А.	219, 345	Девятков В.Н.	441	Ингачева А.С.	431
Война В.В.	376	Денисов В.В.	250	Исаенкова М.Г.	299
Волков Н.В.	178	Деревяго А.Н.	78	Ичалова Д.Е.	431
Волокитин Г.Г.	87	Джанджгава К.Г.	60	Ищенко Г.И.	367
Волокитин О.Г.	87	Диков А.С.	143	Ищенко М.Г.	367
Волочко А.Т.	358	Довгань Д.Ю.	386	Кабачков Е.Н.	208
Воробьев В.В.	306	Долголенко А.П.	131, 137	Кабышев А.В.	247
Воробьев М.С.	441	Долуденко И.М.	309, 320	Казанский А.Г.	295
Воронова Н.А.	128	Дорожко А.В.	279	Кайполдаев О.Е.	390
Воропай Е.С.	33	Доросинец В.А.	234	Калин Б.А.	178
Вырко С.А.	78	Дравин В.А.	425	Калинин Л.А.	51
Габдуллин М.Т.	241	Дымшиц Ю.М.	431	Калиниченко А.И.	392

Кананович Н.А.	420	Крысина О.В.	250	Малашенко Т.И.	60
Каргин Н.И.	44, 122	Кряжев Ю.Г.	56	Малютина-Бронская В.В.	417
Карипбаев Ж.Т.	343	Ксеневич В.К.	253	Манкевич Е.В.	261
Кароза А.Г.	417	Кудрик Я.Я.	428	Манохин С.С.	258
Карпов С.А.	181	Кужир П.П.	62	Маркевич В.П.	166
Кашаев Ф.В.	266	Кузнецова Т.А.	256, 420	Маркевич М.И.	464
Кашкаров П.К.	295	Кузьмицкий А.М.	84, 398	Маркелов А.С.	447
Квасов Н.Т.	184, 256, 420	Кулешов А.К.	380, 398	Марков А.Б.	353, 373
Кирикович М.К.	172	Кулешов В.Н.	312	Марков Г.В.	358
Кирилкин Н.С.	172	Кулигин С.М.	455	Мархабаева А.А.	343
Кислицин С.Б.	143, 175	Куликов С.А.	44, 122	Маслова Г.Т.	41
Кладько В.П.	428	Купцов С.Г.	335	Маслюк В.Т.	164
Климович И.М.	329, 331	Купчишин А.А.	159	Матыс В.Г.	279
Клопотов А.А.	323, 326	Купчишин А.И.	128, 156, 159	Мегела И.Г.	164
Князева А.Г.	64	Курбанбаев Ш.З.	466	Медведева И.Ф.	166
Ковалев А.И.	75, 81	Кущев С.Б.	464	Мейсак Д.Н.	62
Коваль Н.Н.	441, 458	Лавыш Д.В.	376	Мельников С.Н.	438
Коваль Т.В.	455, 458	Лапицкая В.А.	256	Меметов Н.Р.	263
Ковешников С.В.	466	Лапчук Н.М.	70	Мережко М.С.	143
Ковивчак В.С.	56, 146	Ларионов А.С.	274	Микитчук Е.П.	317
Козадаев К.В.	317	Ласковнев А.П.	84	Мильчанин О.В.	219, 263, 345
Козлова М.В.	75, 81, 425	Ластовский С.Б.	72	Мискевич С.А.	169
Козловский А.Л.	142, 148, 383	Левенец В.В.	461	Михайлов А.Н.	150, 152
Кокорин А.И.	70	Лейви А.Я.	337	Мишнев М.А.	386
Кокорин А.Ф.	335	Лещик С.Д.	340	Могильный В.В.	261
Колобов Ю.Р.	208, 258	Лигачев А.Е.	208, 236, 258	Молдабеков Ж.М.	239
Коломийцев А.С.	333	Лигачева Е.А.	208	Монахов И.С.	140
Комаров А.Ф.	169	Лиопо В.А.	378	Морозова Н.Н.	326
Комаров Н.Д.	184	Лисицын В.М.	343	Москвин П.В.	458
Комаров Ф.Ф.	219, 331, 345	Лисицын С.А.	333	Мохамед А.М.	285
Комяк А.И.	53	Лисицына Л.А.	343	Моховиков М.А.	345
Комяк Е.В.	53	Лисовенко М.А.	406	Мудрый А.В.	125, 219
Конакова Р.В.	428	Ломино Н.С.	364, 367	Мурадов А.Д.	390
Кондратенко Т.С.	58, 287	Ломов А.А.	320	Мурин Л.И.	166
Коноплева Р.Ф.	154	Лонин А.Ю.	461	Мусахано Д.	343
Константинов С.В.	395	Лукашевич М.Г.	225, 228, 231	Мырзабекова М.М.	241
Конусов Ф.В.	247	Лукьяница В.В.	162	Назаров А.М.	466
Копанец И.Е.	181	Лунев С.В.	164	Немкаева Р.Р.	241, 390
Короза А.Г.	464	Лучанинов А.А.	314	Нешов Ф.Г.	48, 335
Королев Д.С.	150, 152	Лыньков Л.М.	196, 198, 285	Никольская А.А.	150
Кость Я.Я.	44, 122, 154	Любченко О.И.	428	Никопенко Е.А.	335
Косьяненко С.В.	433	Лядов Н.М.	231	Ниязов М.Н.	128
Кравцевич И.И.	433	Магомедова Р.С.	335	Новиков Г.А.	202
Кривулин Н.О.	150	Максимкин О.П.	143	Новиков М.А.	471
Кружалов А.В.	48	Малашенко В.В.	60	Новоселова Е.Г.	140

Нуждин В.И.	231, 304, 306	Прокопьев С.Л.	244	Смирнов И.С.	140
Овчинников В.В.	119	Просолович В.С.	409	Смирнов М.С.	58, 287
Овчинников Е.В.	378	Прохоров А.П.	468, 471	Снитовский Ю.П.	289, 476
Овчинников О.В.	58	Прудник А.М.	196, 285	Соболь О.В.	406
Оджаев В.Б.	70, 187, 225	Пузырев М.В.	444	Солодуха В.А.	271, 428
Окоджи Д.Э.	438	Пулко Т.А.	196, 285	Солодухин И.А.	388
Окулич В.И.	152	Радишевский М.И.	44, 122, 154	Станкевич А.И.	261
Окулич Е.В.	152	Раевских А.Н.	373	Станкевич В.М.	292
Омельник А.П.	461	Ральченко В.Г.	75, 81, 425	Степаненко В.Ю.	208
Опеляк М.	395, 403	Рахадиллов Б.К.	67	Степанов А.Л.	304, 306, 329
Орешкин В.И.	30, 449, 473	Ремнев Г.Е.	119, 247, 258	Степнов А.К.	409
Осин Ю.Н.	306, 329	Решетняк Е.Н.	314	Столяров А.В.	312
Островерхов Е.В.	250	Рогинец Л.П.	134	Стрельницкий В.Е.	314, 392
Очилов Б.Х.	466	Рогов А.М.	329	Стриханов М.Н.	44, 122
Павлов Д.А.	150	Романец П.Н.	428	Ступакевич В.Ю.	444
Павлов С.К.	119, 247	Романов И.А.	266, 329	Сулакшин С.А.	441
Пайкин А.Г.	214	Рофман О.В.	143	Сулимов М.А.	125
Панов В.А.	214, 373	Рощин Б.С.	431	Сунгуров Б.С.	181
Панова Т.В.	146	Рубаха В.И.	468	Табаченко А.Н.	282
Парафинюк Д.А.	376	Ружицкий В.В.	181	Тагиров Л.Р.	231
Парфенова Е.С.	64	Русальский Д.П.	380, 398	Ташлыкова - Бушкевич И.И.	412
Парфимович И.Д.	263	Русских А.Г.	30, 449, 473	Тересов А.Д.	269, 323, 458
Пархоменко И.Н.	219, 266, 345	Рябухин О.В.	48	Теряев А.Д.	214, 297, 299
Патапович М.П.	41	Рябчиков А.И.	455	Теряев Д.А.	297, 299
Перепелица А.С.	287	Рязанцева М.В.	205	Тетельбаум Д.И.	150, 152
Перепелкин С.С.	392	Савенков Г.Н.	217	Тихомиров С.А.	38
Перлович Ю.А.	299	Савостиков В.М.	282	Тишкевич Д.И.	72
Першукевич П.П.	464	Садовская Л.Ю.	70	Ткачев А.Г.	263
Петлицкий А.Н.	464	Сатпаев Д.А.	175, 274	Толкачев О.С.	250
Петрикова Е.А.	269, 323, 326	Сафонов Д.А.	178	Толстолуцкая Г.Д.	181
Петухов В.Ю.	351	Сафронов И.В.	184	Толстомятов Е.М.	46
Пилипенко В.А.	271, 428	Сафрюк Н.В.	428	Труханов А.В.	72
Пилько В.В.	403	Саченко А.В.	428	Трушин В.Н.	447
Плескачевский Ю.М.	292	Свиридов Д.В.	70	Тулъев В.В.	348
Погребняк А.Д.	395, 403, 406	Свиридова Т.В.	70	Турубарова Л.Г.	143
Поклонская О.Н.	75, 78, 81	Севрюкова А.Н.	468, 471	Углов В.В.	184, 380
Поклонский Н.А.	75, 81, 172	Седов В.С.	425	Фадаиян А.Р.	33
Полтавцева В.П.	274	Сергей М.В.	41	Файзрахманов И.А.	202, 231, 244
Понявина А.Н.	38	Серенко М.Ю.	340	Федюнин А.В.	30, 449, 473
Попечиц В.И.	277	Серииков Д.В.	464	Фермахан К.	239
Поплавский В.В.	279	Сивин Д.О.	455	Фесенко В.А.	299
Попович А.Ф.	78, 81, 425	Сиколенко А.Е.	433	Филипеня В.А.	271
Потекаев А.И.	282	Сильнягина Н.С.	143	Филонова Е.В.	373
Потемкин Г.В.	208, 236, 258	Скаков М.К.	67	Форш П.А.	295
Потемкин Ф.В.	266	Скрипникова Н.К.	87	Фролов К.В.	320

Хайбуллин Р.И.	225, 231	Черноок Т.Н.	146	Шмыгалева Т.А.	159
Харченко А.А.	225, 228	Чижик С.А.	256	Шпаковский С.В.	172
Хачатрян Г.К.	205	Чирков В.В.	351	Шубин А.Ю.	282
Хвыщун Н.В.	164	Чуев М.А.	320	Шуйский Р.А.	152
Хмельницкий Р.А.	75, 78, 81	Чукалина М.В.	431	Шулейко Д.В.	266
Ходарина Л.П.	289	Чумаков А.Н.	417	Шулов В.А.	214, 297, 299
Ходасевич В.В.	361	Чуховский Ф.Н.	452	Шульга Ю.М.	217
Ходин А.А.	428	Шевелев А.Э.	455	Шупан П.И.	340
Хомич А.А.	75, 78, 81	Шевченко И.В.	461	Шурыгин Ф.М.	44, 122, 154
Хомич А.В.	75, 78, 81	Шевченко А.А.	417	Шустов В.А.	202
Цыбульская Л.С.	72	Шендерова О.А.	78	Щур А.А.	461
Цыганков П.А.	425	Шендюков В.С.	72	Эсауленко А.Н.	60
Чаевский В.В.	400	Шепелевич В.Г.	211, 383	Ювченко В.Н.	169
Чайковский С.А.	30, 473	Шестовский Д.В.	370	Яковенко Ю.С.	412
Чан Ми Ким Ан	458	Шеховцов В.В.	87	Яковлев Е.В.	353
Чапманов А.М.	464	Шиманский В.И.	256, 420	Якушев М.В.	125
Чеканов В.А.	154	Шинкаренко В.В.	428	Яловец А.П.	337
Челядинский А.Р.	187	Ширваньянц Г.Г.	297	Янковский Ю.Н.	409
Чепак-Гизбрехт М.В.	415	Широканов А.Д.	38	Яшин А.С.	178
Черенда Н.Н.	84, 398	Шишков В.А.	431		

Научное издание

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

Материалы 12-й Международной конференции  
Минск, Беларусь, 19–22 сентября 2017 г.

## **INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS**

Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference  
Minsk, Belarus, September 19-22, 2017

*На русском и английском языках*

Ответственный за выпуск *Н.Г. Щербакова*  
Компьютерная верстка *Л.В. Баран*

Подписано в печать 15.08.2017. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.  
Ризография. Усл. печ. л. 56,26. Уч.-изд. л. 41,06. Тираж 110 экз. Заказ 484.

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.