ISSN 2663-9939

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS



ВИТТ-2019

Материалы
13-й Международной конференции
Минск, Беларусь
30 сентября – 3 октября 2019 г.

IRS-2019

Proceedings
of the 13th International Conference
Minsk, Belarus
September 30 – October 3, 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
MINISTRY OF EDUCATION OF THE REPUBLIC OF BELARUS

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR FUNDAMENTAL RESEARCH





ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 13-й Международной конференции

Минск, Беларусь, 30 сентября – 3 октября 2019 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 13th International Conference

Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019

Минск
БГУ
2019

УДК/UDK 538.97-405(06)
ББК/ВВК 22.37я431
В40

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
профессор, доктор физико-математических наук *В. В. Углов* (отв. ред.);

профессор, доктор физико-математических наук *В. М. Анищик*;
член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, доктор физико-математических наук, *Ф. Ф. Комаров*;
профессор, доктор физико-математических наук *С. А. Максименко*;
кандидат физико-математических наук *Л. В. Баран*;
доцент, кандидат физико-математических наук *Н. Н. Черенда*;
доцент, кандидат физико-математических наук *И. И. Азарко*

EDITORIAL BOARD:
Editor-in-chief
Vladimir V. Uglov – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor

Victor M. Anishchik – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor
Fadei F. Komarov – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus; Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor
Sergei A. Maksimenko – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor
Liudmila V. Baran – Ph.D
Nikolai N. Cherenda – Ph.D, Associate Professor
Igor I. Azarko – Ph.D, Associate Professor

Адрес редакции: пр. Независимости, 4, к. 159, 220030 Минск, Беларусь
Телефон редакции: +375 17 209 51 34
Web site: vitt.bsu.by
E-mail: conf_vitt@bsu.by

Address of editorial office: 4 Nezavisimosti Ave., Room 159, Minsk, 220030 Belarus
Phone number of editorial office: +375 17 209 51 34
Web site: vitt.bsu.by
E-mail: conf_vitt@bsu.by

Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / редкол.: В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2019. – 566 с.

В40

Interaction of Radiation with Solids : Proceedings of the 13th International conference, Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019 / ed.: V. V. Uglov [et al.]. – Minsk : BSU, 2019. – 566 p.

Представлены доклады 13-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (30 сентября – 3 октября 2019 г., Минск), рассматривающие следующие темы: процессы взаимодействия излучений с твердым телом, радиационные эффекты в твердом теле, модификация свойств материалов, формирование наноматериалов и наноструктур, влияние излучений на структуру и свойства покрытий, современное оборудование для радиационных технологий.

Адресуется научным сотрудникам и студентам естественно-научных факультетов вузов.

The collection contains reports presented at 13th International conference «Interaction of radiations with solids» (September 30 – October 3, 2019, Minsk) and covering the following topics: processes of radiation and plasma interaction with solids, radiation effects in solids, modification of material properties, formation of nanomaterials and nanostructures, radiation influence on coatings structure and properties, advances in equipment and technologies.

It is addressed to researcher and students of natural-science faculties of high schools.

УДК/UDK 538.97-405(06)
ББК/ВВК 22.37я431

© БГУ/BSU, 2019

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:	**Анищик В.М.,** Белорусский государственный университет (БГУ), Беларусь
Заместители председателя:	**Углов В.В.**, БГУ, Беларусь **Комаров Ф.Ф.,** БГУ, Беларусь **Максименко С.А.,** БГУ, Беларусь
Ученый секретарь:	**Баран Л.В.**, БГУ, Беларусь

Члены программного комитета:

Асташинский В.М.	Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь
Банис Ю.	Вильнюсский университет, Литва
Белый А.В.	Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь
Бондаренко Г.Г.	НИУ «Высшая школа экономики», Россия
Вендлер Э.	Йенский университет им. Ф. Шиллера, Германия
Воеводин В.Н.	ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Украина
Волков Н.В.	Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия
Гапоненко С.В.	Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Беларусь
Дин Х.	Даляньский политехнический университет, Китай
Жуковский П.	Люблинский технический университет, Польша
Кадыржанов К.К.	Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан
Кислицин С.Б.	Институт ядерной физики МЭРК, Казахстан
Коваль Н.Н.	Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия
Лигачев А.Е.	Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия
Овчинников В.В.	Институт электрофизики УрО РАН, Россия
О'Коннелл Ж.	Университет Нельсона Манделы, ЮАР
Пилипенко В.А.	НПО «Интеграл», Беларусь
Погребняк А.Д.	Сумский государственный университет, Украина
Ремнев Г.Е.	Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия
Скуратов В.А.	Объединенный институт ядерных исследований, Россия
Федосюк В.М.	НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь
Шулов В.А.	НИУ «Московский авиационный институт», Россия
Яловец А.П.	Южно-Уральский государственный университет, Россия

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:	**Углов В.В.**, д. ф.-м. н., профессор БГУ, Беларусь
Заместители председателя:	**Комаров Ф.Ф.,** д. ф.-м. н., член-корр. НАН Беларуси**,** БГУ, Беларусь **Максименко С.А.,** д. ф.-м. н., профессор, БГУ, Беларусь
Ученый секретарь:	**Баран Л.В.**, к. ф.-м. н., БГУ, Беларусь

Члены организационного комитета:

Азарко И.И.	к. ф.-м. н., доцент, БГУ, Беларусь
Гусакова С.В.	к. ф.-м. н., БГУ, Беларусь
Злоцкий С.В.	к. ф.-м. н., БГУ, Беларусь
Поляк Н.И.	к. ф.-м. н., доцент, БГУ, Беларусь
Русальский Д.П.	к. ф.-м. н., БГУ, Беларусь
Ходасевич В.В.	к. ф.-м. н., доцент, БГУ, Беларусь
Черенда Н.Н.	к. ф.-м. н., доцент, БГУ, Беларусь

PROGRAM COMMITTEE

Chairman:	Prof. **V.M. Anishchik** (Belarusian State University, Belarus)
Co-Chairmen:	Prof. **V.V. Uglov** (Belarusian State University, Belarus) Prof. **F.F. Komarov** and Prof. **S.A. Maksimenko** (Belarusian State University, Belarus)
Scientific Secretary:	Dr. **L.V. Baran** (Belarusian State University, Belarus)

Members of program committee:

V.M. Astashinskij	A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Belarus
Juras Banys	Vilnius University, Lithuania
G.G. Bondarenko	National Research University «Higher School of Economics», Russia
A.V. Byeli	Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus, Belarus
Hongbin Ding	Dalian University of Technology, China
V.M. Fedosyuk	Scientific-Practical Material Research Centre of the NAS of Belarus, Belarus
S.V. Gaponenko	Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Belarus
K.K. Kadyrzhanov	L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan
S.B. Kislitsin	Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan
N.N. Koval	Institute of High Current Electronics of the SB of RAS, Russia
A.E. Ligachev	Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Russia
Jacques O'Connell	Nelson Mandela University, South Africa
V.V. Ovchinnikov	Institute of Electrophysics of the UB of RAS, Ekaterinburg, Russia
V.A. Pilipenko	JSC «Integral», Belarus
A.D. Pogrebnyak	Sumy State University, Ukraine
G.E. Remnev	National Research Tomsk Polytechnic University, Russia
V.A. Skuratov	Joint Institute for Nuclear Research, Russia
V.A. Shulov	National Research University «Moscow Aviation Institute», Russia
N.V. Volkov	National Research Nuclear University "MEPhI", Russia
V.N. Voyevodin	National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Ukraine
Elke Wendler	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany
A.P. Yalovets	South Ural State University, Russia
Pavel Żukovski	Lublin University of Technology, Poland

ORGANIZING COMMITTEE

Chairman:	Prof. **V.V. Uglov** (Belarusian State University, Belarus)
Co-Chairmen:	Prof. **F.F. Komarov** (Belarusian State University, Belarus) Prof. **S.A. Maksimenko** (Belarusian State University, Belarus)
Scientific Secretary:	Dr. **L.V. Baran** (Belarusian State University, Belarus)

Members of Organizing Committee:

Azarko I.I.	Belarusian State University, Belarus
Gusakova S.V.	Belarusian State University, Belarus
Zlotski S.V.	Belarusian State University, Belarus
Poliak N.I.	Belarusian State University, Belarus
Rusalsky D.P.	Belarusian State University, Belarus
Hodasevich V.V.	Belarusian State University, Belarus
Cherenda N.N.	Belarusian State University, Belarus

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1
Процессы взаимодействия излучения и плазмы с твердым телом

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov
Monte Carlo Simulation of Pulsed Laser Irradiation Effect on Electrical Characteristics of Submicron SOI MOSFET…… 23

V.A. Tolkachev, A.P. Blokhin, V.A. Povedailo, D.L. Yakovlev
Fluorescence Quenching of Cerium Nitrate with Graphene Oxide…….. 26

P.P. Trokhimchuck
Cherenkov Radiation and Relaxed Optics…… 30

Vladimir Uglov, Grégory Abadias, Sergey Zlotski, Alexander Malashevich, Igor Saladukhin, Maryna Barkouskay
Surface Erosion of Multilayer CrN/a-Si_3N_4 Films under He Ions Implantation…….. 33

М.Н. Аникин, И.И. Лебедев, Н.В. Смольников, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Проблемы облучения монокристаллического кремния большого диаметра……..... 37

В.В. Базаров, Ю.А. Бумай, В.И. Головчук, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, А.А. Харченко
Оптические характеристики пленок полиамида, имплантированных ионами кобальта……. 40

С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, Д.И. Невзоров
Пленки пиролитического графита, облученного ионами водорода H^-……..... 43

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.В. Копыцкий, А.Л. Ситкевич
Исследование воздействия лазерного излучения на образец, находящийся в жидкости…….. 46

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Е.О. Семенчук
Разрушение полиметилметакрилата при воздействии на его поверхность лазерного излучения…… 50

Е.И. Гацкевич, Г.Д. Ивлев, Л.В. Баран, С.В. Гусакова
Морфология лазерно-модифицированного тонкопленочного германия……..... 53

С.В. Егоров, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников, К.И. Рыбаков, А.А. Сорокин, В.В. Холопцев, Ю.В. Быков
Аддитивный метод изготовления керамических изделий с использованием нагрева электромагнитным излучением миллиметрового диапазона……..... 56

Г.Д. Ивлев, В.А. Зайков, И.М. Климович, О.Р. Людчик
Динамика отражательной способности и модификация тонких пленок TiAlN/Si при импульсном лазерном нагреве……... 60

А.С. Климов, А.А. Зенин, И.Ю. Бакеев, А.Н. Гладышева, Е.М. Окс
Спекание металлокерамических порошков с использованием форвакуумного плазменного электронного источника…… 64

А.Е. Лигачев, М.В. Жидков, Г.В. Потемкин, С. Сорокин, Ю.Р. Колобов
Состояние поверхности магния после воздействия на нее импульсным рентгеновским излучением…….. 67

В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко
Влияние легирующих добавок на механические свойства состаренных бинарных сплавов при облучении мощными лазерными импульсами…… 70

Л.С. Марценюк
Некоторые особенности взаимодействия излучения сверхнизкой интенсивности с квантовыми когерентными макросистемами…….. 73

А.В. Мисевич, А.Н. Лаппо, А.Е. Почтенный
Фотоэлектрические процессы в гетероструктурах фталоцианин меди – перилен…… 77

Я.Ю. Подрез, В.А. Мечинский, П.П. Кужир
Взаимодействие графена на кварцевой подложке с ионизирующим излучением на геостационарной орбите Земли……. 80

А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л. Степанов
Поверхностные процессы, происходящие при имплантации монокристаллического германия ионами серебра…….. 83

Л.Е. Семенова
Резонансное гиперкомбинационное рассеяние света на LO-фононах в кристалле GaN……... 87

С.М. Шандаров, М.Г. Кистенева, В.Г. Дю, С.В. Смирнов, Ю.Ф. Каргин
Влияние воздействия лазерного излучения с длиной волны 532 нм на оптическое поглощение в легированном ванадием кристалле титаната висмута……. 90

Секция 2
Радиационные эффекты в твердом теле

G.P. Gaidar, M.B. Pinkovska, M.I. Starchyk, V.I. Varnina
Some Features of the Structure of Silicon Single Crystals Irradiated by Large Fluences of Fast Light Ions of Gases…… 94
A.D. Ibrayeva, A. Janse van Vuuren, J. O'Connell, V.A. Skuratov, A. Mutali
iTS Model-Based Comparative Analysis of Track Formation in Crystalline and Amorphous Silicone Nitride…… 97
Johannes Neethling, Jaco Olivier, Arno Janse van Vuuren
Investigation of {111} Hydrogen Platelet Defects in Proton Bombarded GaAs using Cs-corrected STEM…….. 100
S.A. Karpov, G.D. Tolstolutskaya
Irradiation-Induced Hardening of Structural Materials after Low Temperature Irradiation…ою…… 103
A.L. Kozlovskiy
Study of Optical Properties of Irradiated AlN Ceramic…….. 107
I.F. Medvedeva, L.I. Murin, E.A. Tolkacheva, E.A. Fadeeva, V.P. Markevich
Local Vibrational Modes of Radiation-Induced Oxygen-Vacancy Complexes in Silicon: Calibration Factors…… 110
T.V. Nguyen, A.S. Sohatsky, J.H.O'Connell, J. Neethling, L.H. Khiem
TEM Study of Helium Porosity Formation in ODS Ferritic Alloys during Post-Irradiation Annealing….. 113
Jacques O'Connell, Ruslan Rymzhanov, Vladimir Skuratov
Tem Based Verification of a Computational Approach to Studying Relaxation Kinetics and Damage Accumulation Due to Shi Impact in Insulators……..... 117
A.E. Ryskulov, S.B. Kislitsin
Study of Properties of Irradiated BeO Ceramic…….. 120
Arno Janse van Vuuren, Vladimir Skuratov, Jacques O'Connell, Maxim Saifulin, Gul'nara Aralbayeva, Alma Dualetbekova, Maxim Zdorovets
The Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on the Microstructures of YAP, YAG and YIG……. 123
И.И. Азарко, И.А. Карпович, О.В. Игнатенко, А.В. Коновалова, С.Б. Ластовский, В.А. Комар
Влияние флюенса ускоренных электронов на парамагнитные свойства HPHT алмазов……... 126
В.Е. Асадчиков, И.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов
Влияние температуры на накопление дефектов в кремнии при облучении протонами……. 130
В.И. Белько, В.Е. Гусаков, Н.Н. Дорожкин
Параметризация потенциала в форме EDIP для германия…… 134
Т.М. Гладких, А.Л. Козловский, Е.Ю. Канюков, М.В. Здоровец
Структурные свойства керамик AlN облученных низкоэнергетическими ионами C^{2+}…….. 137
Н.И. Горбачук, Н.А. Поклонский, С.В. Шпаковский, A. Wieck
Электрические потери в имплантированных ионами ксенона структурах Al/SiO_2/n-Si…… 139
А.А. Дешковская
Спектральные особенности ионно-модифицированных слоев в кварцевых стеклах после имплантации Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+, и Xe^+……. 143
Н.М. Казючиц, О.В. Королик, М.С. Русецкий, В.Н. Казючиц, Н.С. Кирилкин
Распределение по глубине характеристик рамановского рассеяния в облученных ионами ксенона алмазах……. 147
А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий
Характеристики поля дефектов, образуемых пучками ионов в нитридных покрытиях…… 150
Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум
Эволюция дефектной структуры при ионном синтезе гексагональной фазы кремния…… 153

Л.Ф. Макаренко, С.Б. Ластовский, А.С. Якушевич, М. Молл, И. Пинтилие, Э. Гаубас, Е.А. Павлов
Рекомбинационно-стимулированные процессы взаимодействия междоузельных дефектов в кремнии, облученном альфа-частицами……. 156
Н.В. Максюта, В.И. Высоцкий, С.В. Ефименко, В.И. Григорук, Ю.А. Слинченко
Генерация излучения за счет параметрического междууровневого взаимодействия при плоскостном каналировании электронов в кристаллах цинковой обманки..... 160
С.А. Мискевич, Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров, Г.М. Заяц, В.Н. Ювченко
Влияние ионизирующего излучения на характеристики приборов полупроводниковой электроники…….. 163
Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, И.А. Свито, С.Б. Ластовский, А.В. Гиро, Д.В. Шестовский
Радиационная стойкость кремниевых детекторов излучения……... 166
В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, Е.В. Гринюк, Ю.Н. Янковский
Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинонноволачного фоторезиста на кремнии…… 169
К. Тынышбаева, А. Козловский, К.К. Кадыржанов
Исследование влияния имплантации низкоэнергетическими ионами на структурные свойства керамики SiC…… 172
А.А. Хомич, Р.А. Хмельницкий, К.Н. Болдырев, О.Н. Поклонская, В.А. Дравин, И.И. Власов
Формирование и параметры фотоактивных центров в имплантированных ионами гелия алмазах…… 174
А.А. Хомич, Р.А. Хмельницкий, О.Н. Поклонская, А.Н. Деревяго, А.Г. Иванова
Эффекты пространственного ограничения фононов в спектрах комбинационного рассеяния света радиационно-модифицированными алмазами……... 178
В.Н. Ювченко, А.Ф. Комаров, Г.М. Заяц, С.А. Мискевич
Моделирование изменений рабочих характеристик *p*-МОП транзисторов при воздействии рентгеновского и гамма-излучения…… 182

Секция 3
Модификация свойств материалов

Chengyan Ren, Duo Hu, Chuansheng Zhang, Tao Shao, Ping Yan
Effect of Electron Beam Irradiation on Surface Dielectric Properties of Polymeric Materials…….. 186
Alexander K. Fedotov, Uladzislaw E. Gumiennik, Dmitry V. Yurasov, Alexey V. Novikov, Pavel Yu. Apel, Pawel V. Zukowski, Ivan A. Svito, Vera V. Fedotova
Influence of Swift Heavy Ions on Electric and Magnetotransport…… 190
G.P. Gaidar
Ascertainment of the Reason for the Increase in the Anisotropy Parameter of Thermo-EMF for Transmutation-Doped n-Si with Increasing Annealing Temperature……... 193
G.P. Gaidar
The Specificity of Changes in the Resistivity of Ge with Deep Centers Induced by Irradiation Depending on the Direction of the Mechanical Compression Stress Application…… 196
Х.Д.А. Абдулхади, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков
Экранирующие характеристики экранов из иглопробивного полотна с плоскими фигурами из алюминиевой пленки……..... 199
Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков
Получение сильно легированных слоев Ge:Sb с использованием ионной имплантации и импульсного ионного отжига…… 201
Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, И.А. Файзрахманов, А.И. Гумаров
Гипердопирование кремния металлическими примесями при ионном облучении……... 205
Е.М. Бегишев, И.Р. Вахитов, И.В. Янилкин, Р.И. Хайбуллин
Исследование структурных и оптических свойств диоксида титана (TiO_2), имплантированного ионами переходных и редкоземельных металлов…… 209
В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломино, И.С. Домнич, С.В. Худяков
Влияние обработки поверхности стали бомбардирующими ионами на ее твердость и глубину азотирования…….. 213

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Н.Е. Анашкина
Модификация физико-химических свойств кальцийсодержащих минералов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов…….. 218
С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, В.А. Лиопо, А.Л. Ситкевич
Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения…… 221
И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров, Н.М. Лядов, М. Добели, Л.Р. Тагиров, Р.И. Хайбуллин
Имплантация ионов железа в рутил (TiO_2) при высокой температуре…… 224
Н. Вилья, Д.А., Голосов, Xiubo Tian, Т.Д. Нгуен, С.Н. Мельников, С.М. Завадский
Влияние толщины на диэлектрические характеристики пленок оксида тантала в структурах метал – оксид – полупроводник…….. 228
Р.В. Вовк, С.Н. Камчатная, Ю.В. Литвинов, Н.А. Азаренков, В.Н. Воеводин
Влияние облучения быстрыми электронами на поперечное сопротивление монокристаллов YBaCuO…… 232
Д.А. Голосов, Е.М. Окс, В.А. Бурдовицин, Т.Д. Нгуен, С.Н. Мельников, С.М. Завадский, Н.А. Каганович
Физико-механические и триботехнические характеристики пленок нитрида титана-алюминия…..…… 235
И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, Л.Ю. Леонова, С.В. Асланов
Влияние поверхностного окружения на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S…… 239
О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич
Влияние имплантации Ar, Kr и Xe на микроструктуру быстрозатвердевших сплавов Sn-Zn-Bi, легированных In…….. 242
В.А. Доросинец
Деградация электрофизических свойств манганитов под воздействием излучения……..... 245
Д.Б. Золотухин, Е.М. Окс, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков, С.М. Завадский
Влияние температуры электронно-лучевого азотирования титана в форвакуумной области давлений на структуру и свойства его поверхностного слоя ……. 248
Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, О.С. Толкачев, М.Е. Рыгина
Структура и свойства силумина, подвергнутого электронно-ионно-плазменному многоцикловому модифицированию……..... 251
Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова, О.В. Иванова, Д.А. Романов
Разработка комплексной методики борирования нержавеющей стали концентрированными потоками энергии…… 255
Л.Г. Карыев, В.А. Федоров
Образование жидкой фазы на поверхностях ионных кристаллов в условиях синергического воздействия на образец нагрева и электрического поля……. 258
С.Б. Кислицин, Ю.Ф. Иванов, А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, А.М. Устинов, Ю.А. Абзаев
Влияние модификации поверхности интенсивным импульсным электронным пучком на прочностные свойства сплава из доэвтектического силумина…….. 261
А.И. Ковалев, Н.И. Горбачук, С.А. Вырко, Н.А. Поклонский, М.В. Козлова, В.А. Дравин, А.В. Хомич
Оптические и электрические свойства облученных быстрыми реакторными нейтронами кристаллических природных и поликристаллических CVD алмазов…… 265
Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов
Трансформация люминесцентных свойств индоцианина зеленого при сопряжении с квантовыми точками Ag_2S/TGA…….... 269
С.Д. Латушкина, А.И. Лотков, В.И. Копылов, О.И. Посылкина, В.А. Шкробот
Формирование защитных вакуумно-плазменных покрытий TiZrN на титановых сплавах после равноканального углового прессования…….. 272
В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Ю.Н. Коваль, О.А. Новомлынец, Д.В. Миронов, В.М. Миронов, В.В. Алексеева
Особенности фазообразования при низкотемпературных мартенситных превращениях со взрывной кинетикой и импульсных деформациях…… 276

В.В. Могильный, А.И. Станкевич
Фотосшивание полимеров для ориентации жидких кристаллов и формирования периодических рельефов высокого разрешения……..... 280
Р.А. Назипов, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, В.А. Шустов, Е.Н. Дулов
Использование слабого магнитного поля в мессбауэровских исследованиях сплава 5БДСР, модифицированного мощным ионным пучком…….. 284
Р.А. Назипов, Е.Н. Дулов, Г.А. Новиков, В.А. Шустов, Н.М. Лядов
Изменение магнитных свойств аморфного сплава 5БДСР после облучения мощным ионным пучком…… 288
А.Н. Олешкевич, В.Б. Оджаев, Н.М. Лапчук, Т.М. Лапчук, В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, А.В. Неверовская, Е.Е. Стародубец
Парамагнетизм и структурные свойства облученных ионами фосфора пленок полиэтилентерефталата…….. 292
Т.В. Панова, В.С. Ковивчак, К.А. Михайлов
Влияние перераспределения легирующих элементов в алюминиевых сплавах на их фазовые характеристики при облучении мощным ионным пучком…… 296
Е.А. Петрикова, Н.А. Прокопенко, В.И. Шиманский
Электронно-ионно-плазменное легирование силумина титаном…… 299
Н.А. Поклонский, А.А. Хомич, Н.М. Лапчук, О.Н. Поклонская, С.А. Вырко, А.Н. Деревяго, А.В. Хомич, Р.А. Хмельницкий, В.Г. Ральченко
Парамагнитный гистерезис в облученных реакторными нейтронами CVD алмазах…… 302
В.И. Попечиц
Влияние добавок солей азотной кислоты на спектральные и цветоконтрастные характеристики детекторов ионизирующих излучений на основе трехкомпонентных растворов красителей……..... 305
В.П. Попов, В.А. Антонов, А.К. Гутаковский, И.Е. Тысченко, А.В. Мяконьких, К.В. Руденко
Водородный перенос слоев кремния на сапфир и кремний с HIGH-K PEALD нанослоями диэлектриков…… 308
Г.В. Потемкин, О.К. Лепакова, В.Д. Китлер, А.Е. Лигачев, М.В. Жидков, М.С. Сыртанов
Фазовые превращения в азотированном феррованадии под действием мощного импульсного ионного пучка ионов углерода…… 312
В.А. Солодуха, О.В. Мильчанин, В.А. Пилипенко, И.В. Ушаков, В.А. Горушко
Характеризация методом рор процесса формирования слоев силицида платины при быстрой термообработке системы платина-кремний…… 316
А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, Ю.Х. Ахмадеев
Комбинированный способ финишной обработки поверхности металлических изделий, изготовленных методами аддитивного производства……. 320
Н.Н. Черенда, А.П. Ласковнев, А.В. Басалай, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Структура, элементный и фазовый состав бронзы, легированной атомами титана и циркония под действием компрессионных плазменных потоков…… 324
В.И. Шиманский, А.Ю. Евдокимов, Н.Н. Черенда, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Структурные изменения в заэвтектическом силуминовом сплаве при воздействии компрессионными плазменными потоками…… 328
В.А. Шулов, О.А. Быценко, Д.А. Теряев, И.Г. Стешенко, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенко
Текстура и остаточные напряжения в поверхностных слоях мишеней из сплава ВТ8 при облучении сильноточными импульсными электронными пучками……... 331
В.А. Шулов, О.А. Быценко, Д.А. Теряев, И.Г. Стешенко, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенко
Формировние остаточных напряжений в поверхностных слоях мишеней из сплавов ВТ4 и ВТ20 при одновременном облучении всех сторон сильноточными импульсными электронными пучками…… 334

Секция 4
Формирование наноматериалов и наноструктур

A.D. Akylbekova, A.B. Usseinov, Z.K. Baymukhanov, M.V. Zdorovets, Sh. Giniyatova, L.A. Vlasukova, F.F. Komarov, A.K. Dauletbekova
New Method of Synthesis of $ZnSe_2O_5$ Nanocrystals..... 338

R.K. Balakhayeva, A. T. Akylbekov, A.K. Dauletbekova, L.V. Vlasukova, Z. Baimukhanov, Sh. Giniyatova, M. Baizhumanov
Formation of CdTe and CdO Nanocrystals During Chemical Deposition in SiO_2/Si Track Templates..... 341

A.A. Gorbachev, O.N. Tretinnikov
Fluorescence Properties of Silver Nanoclusters Synthesized in Surface-Grafted Polymer Template..... 344

A. Omarova, K.K. Kadyrzhanov
Study of the Effect of Potential Difference on the Phase Composition of Nanostructured Films Based on CdSe..... 346

I.N. Parkhomenko, L.A. Vlasukova, F.F. Komarov, M. Makhavikou, O.V. Milchanin, E. Wendler, C. Ronning, M. Zaph, D.S. Korolev
Structural and emitting properties of Zinc Oxide nanocrystals synthesized by high-fluence ion implantation..... 348

A. Zikirina, K.K. Kadyrzhanov
Investigation of the effect of irradiation on the change in the phase composition of cobalt-zinc nanostructures..... 351

Л.В. Баран
Образование наноструктур в пленках медь-фуллерит, имплантированных ионами бора..... 353

Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.М. Мальтанова, С.К. Позняк
Спектральные и фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя..... 356

Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.П. Луговский
Закономерности самоорганизации наноструктурных образований индотрикарбоцианинового красителя в водной среде..... 359

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов. И.Н. Пархоменко
Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных структур на основе оксида титана с наночастицами серебра..... 362

В.Н. Василец, Ю.М. Шульга
Фотоокисление композитов ПТФЭ с малослойными графеновыми пластинками вакуумным ультрафиолетовым излучением..... 365

П.И. Гайдук
Самоорганизация нано-пустот в слоях SiSn при «горячей» ионной имплантации..... 368

В.И. Головчук, Ю.А. Бумай, М.Г. Лукашевич, И.А. Файзрахманов, Р.И. Хайбуллин
Магниторезистивный эффект в тонких пленках железа с перпендикулярной магнитной анизотропией..... 371

А.А. Горбачев, О.Н. Третинников
Получение и оптические свойства трехмерных ансамблей плотноупакованных наночастиц серебра, иммобилизованных на гибкой полимерной подложке..... 375

В.А. Дыбов, Д.В. Сериков, Г.С. Рыжкова, А.А. Половинкин
Кинетика роста пленок ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления..... 378

К. Егизбек
Синтез и свойства наночастиц на основе ферритов..... 381

М.Е. Ерофеев
Синтез и исследование ионно-ассистированных ультратонких углеродных пленок..... 383

Ю.С. Жидик, А.А. Чистоедова, Е.В. Жидик, С.В. Смирнов
Исследование влияния высокотемпературного отжига пленок ITO на их электрофизические свойства..... 386

В.С. Ковивчак
О механизме роста углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности…… 390
В.Ю. Колосов, А.Н. Титов, А.А. Юшков, Н.Ю. Елисеева
Нанообъекты в образцах Ti-Se под воздействием электронного пучка ПЭМ…… 393
А.В. Котосонова, А.С. Коломийцев
Исследование точности воспроизведения рисунка шаблона при электронно- и ионно-стимулированном осаждении вольфрама…… 395
А.В. Павликов, А.М. Шарафутдинова, И.М. Гаврилин, С.А. Гаврилов, Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, С.Н. Бокова-Сирош, Е.Д. Образцова, П.А. Форш
Локальный нагрев наноструктур германия, сформированных катодным осаждением из водных растворов…… 398
А.В. Павликов, К.А. Савин П.А. Форш, Д.В. Амасев, А.Г. Казанский, А.Р. Тамеев
Фотопроводимость композита на основе полимера P3HT и наночастиц кремния…….. 402
А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л. Степанов
Пористый германий с наночастицами меди…… 405
А.И. Серокурова, Т.А. Букжелева, С.А. Шарко, Н.Н. Поддубная
О зарождении монолитного слоя Co на керамике $PbZr_{0.45}$ $Ti_{0.55}$ O_3 в условиях ионно-лучевого распыления…….. 409
Н.В. Тарасенко, С.Т. Пашаян, А.В. Буцень, Е.А. Шустова, Н.Н. Тарасенко, В.М. Анищик, В.В. Малютина-Бронская
Формирование и исследование характеристик тонких пленок оксидов меди и цинка и гетероструктур на их основе…… 413
И.Е. Тысченко
Диффузия и взаимодействие ионно-имплантированных атомов III и V группы в пленках оксида кремния в условиях ионно-лучевого синтеза соединений A_3B_5…… 417
Г.Д. Чирадзе
Нарушение закона Холла-Петча в нанокристаллических материалах…… 420
А.Н. Чумаков, А.А. Шевченок, Л.В. Баран, А.Г. Кароза, В.В. Малютина-Бронская, Т.Ф. Райченок, Н.А. Босак, А.А. Иванов, М.Г. Сугак
Оптические и электрофизические свойства тонких пленок ZnO + 0.9% Sc_2O_3 …… 424
С.А. Шарко, А.И. Серокурова, Н.Н. Новицкий, Е.Н. Галенко, Н.Н. Поддубная
Формирование магнитоэлектрических слоистых структур Co/ЦТС методом ионно-лучевого распыления…… 428
Д.И. Шлимас
Исследование влияния ионизирующего излучения на структурные характеристики Ni наноструктур…… 432

Секция 5
Влияние излучений на структуру и свойства покрытий

I.A. Saladukhin, G. Abadias, S.V. Zlotski, A.A. Malashevich
Phase Composition Stability of ZrN/SiN_x Multilayered Coatings under Air Annealing: the Role of the Thicknesses Ratio of the Elementary Layers…… 435
Е.Е. Ашкинази, А.Ф. Попович, В.Ю. Юров, В.С. Седов, Д.Н. Совык, В.Е. Рогалин, С.Г. Рыжков, В.Г. Ральченко, В.И. Конов
Групповой рост микро- и нанокристаллических алмазных покрытий в СВЧ плазме на твердосплавном инструменте с тонким лезвием…….. 438
Д.С. Быченок, Я.Ю. Подрез, R. Sela, Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневич, N. Naveh
Влияние процессов старения на электромагнитные свойства хлоропренового каучука……... 442
Ю.С. Жидик, А.А. Чистоедова, Е.В. Жидик, Т.И. Данилина
Влияние электронно-ионной бомбардировки на процесс формирования и свойства пленок сложного состава ионно-плазменным методом…… 446

С.В. Константинов, А.Д. Погребняк
Фазовое состояние наноструктурированных нитридных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb…… 450
Ф.В. Конусов, С.К. Павлов А.В., А.В. Кабышев, А.Л. Лаук, Г.Е. Ремнев
Влияние коротко-импульсной имплантации ионов на оптические свойства нанокомпозитных покрытий Al-Si-N, осажденных реактивным магнетронным распылением на кремний…….. 454
О.В. Крысина, А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Н.Н. Коваль, Ю.Х. Ахмадеев, И.В. Лопатин
Изменение локальной температуры на поверхности системы плёнка/подложка при импульсном электронно-пучковом воздействии……. 457
А.К. Кулешов, В.В. Углов, В.М. Анищик, Д.П. Русальский
Ионно-плазменный синтез слоистых покрытий из твердого раствора карбидов ниобия, циркония на твердосплавном инструменте…… 461
Н.М. Лядов, В.В. Базаров, И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров, И.А. Файзрахманов, В.А. Шустов
Синтез и исследование тонких пленок никеля, сформированных методом ионно-стимулированного осаждения…… 464
В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, О.А. Новомлынец, Д.В. Миронов, В.М. Миронов
Влияние тлеющего разряда на распределение инертных газов на поверхности металлов……. 468
В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Д.В. Миронов, В.М. Миронов
Перераспределение атомов при одновременном действии деформации и нагрева…….. 471
А.Б. Марков, Е.В. Яковлев, Д.А. Шепель, А.В. Соловьев
Формирование поверхностных сплавов из слоистых композиционных покрытий с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка…….. 474
С.Т. Пашаян, К.Е. Авджян, В.М. Анищик
Импульсное лазерное осаждение наноразмерных пленок из мишени CuO: морфология и оптические свойства…… 477
В.В. Поплавский, С.В. Гусакова, А.В. Дорожко, В.В. Пилько
Состав каталитических слоев, формируемых в процессе ионно-ассистируемого осаждения диспрозия и платины на углеродные носители…….. 481
Б.В. Ранишенко, Г. Исич, П. Мойзес, С.Н. Терехов, А.Ю. Панарин
Модификация поверхности плазмонных наноструктур для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния биомолекул…… 485
Ю.А. Рубанникова, В.Е. Громов, Д.А. Романов, В.Е. Кормышев, О.А. Кондратова
Изучение фазового состава, структуры и свойств одно и двухкратно наплавленного упрочняющего слоя на низкоуглеродистую сталь…… 489
К.В. Смирнова, А.Д. Погребняк, И.В. Шелест, В.Б. Лобода, В.А. Столбовой
Влияние праметров осаждения на элементный состав и структурно-фазовое состояние многослойных (TiAlCrY/Zr)N покрытий…….. 492
В.В. Тульев
Изучение композиционного состава покрытий на основе W, сформированных на стали 40Х методом ионно-ассистированного осаждения…… 495
В.В. Чаевский, В.В. Жилинский
Структура Cr-УДА/Mon-покрытия на WC-Co сплаве…… 498
Н.Н. Черенда, В.В. Углов, С.В. Гусакова, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Модификация структуры и фазового состава поверхностного слоя анодного оксида алюминия под действием компрессионных плазменных потоков…… 501

Секция 6
Современное оборудование и технологии

И.А. Бушкевич, В.Г. Шепелевич, E. Wendler, И.И. Ташлыкова-Бушкевич, Н.В. Адинцов, М.В. Кочерга
Применение метода мгновенных ядерных реакций для изучения влияния Li на структурно-фазовое состояние быстрозатвердевшего сплава системы Al-Mg-Li…….. 505
В.К. Гончаров, Д.Р. Исмаилов, А.А. Пехота, М.В. Пузырев, В.Ю. Ступакевич
Режимы обработки и нанесения нанопокрытий в лазерно-плазменном источнике…… 508

В.К. Гончаров, А.А. Пехота, М.В. Пузырев
Метод контроля тока первичных и вторичных ионов в лазерноплазменном источнике нанесения нанопленок…….. 511
М.В. Григорьев, И.Г. Дьячкова, А.В. Бузмаков, М. Поволоцкий, В. Кохан, М.В. Чукалина, В.И. Уваров
Определение параметров пористых металлокерамических мембран по данным рентгеновской лабораторной микротомографии…… 514
Г.А. Гусаков, Г.В. Шаронов, М.В. Пузырев
Влияние термической обработки подложек из алюминиевых сплавов на лучевую прочность зеркал-отражателей, изготовленных по технологии алмазного наноточения…… 518
В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, Ю.А. Денисова, Е.В. Островерхов
Генерация пучково-плазменных образований в разрядах низкого давления для упрочнения поверхности материалов и изделий…… 522
В.Г. Евтюгин, А.М. Рогов, Л.Р. Валеева, В.В. Сальников, Ю.Н. Осин, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А.Л. Степанов
Ионная имплантация как метод создания микроструктурированных подложек для подсчета бактерий…… 526
И.С. Егоров, А.В. Полосков, М.А. Серебренников, Г.Е. Ремнев
Оптимизация спектра кинетических энергий электронов пучка импульсного ускорителя для объемной обработки материалов…….. 530
Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков
О возможности ионного травления, инициированного электронным пучком……. 533
Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков
Пучково-плазменное осаждение углеродосодержащих покрытий на внутреннюю поверхность диэлектрической полости……. 536
И.И. Лебедев, Н.В. Смольников, М.Н. Аникин, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Создание установки для легирования монокристаллического кремния большого диаметра…… 539
Д.Н. Мейсак, J. Macutkevic, J. Banys
Влияние частиц $MnFe_2O_4$ на диэлектрические свойства эпоксидных композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок…… 542
В.Б. Оджаев, А.К. Панфиленко, А.Н. Петлицкий, В.А. Пилипенко, В.С. Просолович, В.А. Филипеня, В.Ю. Явид, Ю.Н. Янковский
Зависимость коэффициента усиления биполярного транзистора от параметров ионно-имплантированных областей эмиттера и базы……. 545
Н.К. Романова, Д.С. Сайранбаев, А. Ота, Х. Кавамура, Х. Каназава
Расчетные исследования выгорания экрана из кадмия при его длительном использовании для нейтронного легирования кремния…… 548
Н.В. Смольников, И.И. Лебедев, М.Н. Аникин, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Легирование кремния малого диаметра в вертикальном канале 230 мм реактора ИРТ-Т…… 552
Ю.П. Снитовский
Влияние облучения ионами бора омических контактов Mo/p^+Si на свойства СВЧ-транзисторов 555
И.И. Ташлыкова-Бушкевич, В.Г. Шепелевич, М. Аматти, Л. Грегоратти, М. Кискинова, А.И. Бейда, В.Ю. Рагиня, Д.А. Хмурович
Использование синхротронного излучения в фотоэлектронной спектроскопии для исследования формирования гидроксидов в быстрозатвердевших Al и сплавах Al-Cr……. 558

Авторский указатель..... 562

CONTENTS

Section 1
Processes of Radiation and Plasma Interaction with Solids

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov
Monte Carlo Simulation of Pulsed Laser Irradiation Effect on Electrical Characteristics of Submicron SOI MOSFET…… 23

V.A. Tolkachev, A.P. Blokhin, V.A. Povedailo, D.L. Yakovlev
Fluorescence Quenching of Cerium Nitrate with Graphene Oxide…….. 26

P.P. Trokhimchuck
Cherenkov Radiation and Relaxed Optics…… 30

Vladimir Uglov, Grégory Abadias, Sergey Zlotski, Alexander Malashevich, Igor Saladukhin, Maryna Barkouskay
Surface Erosion of Multilayer CrN/a-Si_3N_4 Films under He Ions Implantation…… 33

M.N. Anikin, I.I. Lebedev, N.V. Smolnikov, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Problems of Irradiation of Monocrystalline Silicon of Large Diameter…… 37

Valery Bazarov, Yuri Bumai, Viktoria Golovchuk, Mikhail Lukashevich, Vladimir Odzhaev, Andrei Kharchenko
Optic Properties of Polyamide Films Implanted with Co^+ Ions…….. 40

S.A. Vabishchevich, N.V. Vabishchevich, D.I. Brinkevich, S.D. Brinkevich, D.I. Nevzorov
Pyrolytic Graphite Films Irradiation with H^- Ions……. 43

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, A.V. Kapytski, A.L. Sitkevich
Investigation of the Laser Treating of a Sample Being in Liquid…….. 46

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, E.O. Semenchuk
Destruction of Polimethilmethacrilate During Action on its Surface of Laser Radiation…… 50

Elena Gatskevich, Gennadii Ivlev, Liudmila Baran, Sophiya Gusakova
Morphology of Laser-Modified Thin-Film Germanium…… 53

S.V. Egorov, A.G. Eremeev, I.V. Plotnikov, K.I. Rybakov, A.A. Sorokin, V.V. Kholoptsev, Yu.V. Bykov
Additive Manufacturing of Ceramics by Millimeter-Wave Heating…… 56

G.D. Ivlev, V.A. Zaikov, I.M. Klimovich, O.R. Liudchik
Reflectivity Dynamics and Modification of TiAlN/Si Thin Films Under Pulsed Laser Heating……. 60

A.S. Klimov, A.A. Zenin, I.Yu. Bakeev, A.N. Gladysheva, E.M. Oks
Sintering of Metal-Ceramic Powders with Using Fore-Vacuum Plasma Electron Source…… 64

A.E. Ligachev, M.V. Zhidkov, G.V. Potemkin, S.A. Sorokin, Yu.R. Kolobov
Condition of Surface of Magnezium After Pulsed X-Ray Exposure……. 67

V.V. Malashenko, T.I. Malashenko
Impact of Dopant on the Mechanical Properties of Aged Binary Alloys under Irradiation by Powerful Laser Impulses…… 70

L.S. Martseniuk
The Some Features of Radiation of An Extremely Low Intensity with Quantum Coherent Macro Systems……. 73

Alexey Misevich, Alesya Lappo, Artyom Pochtenny
Photoelectric Processes of Copper Phthalocyanine – Perylene Heterostructure……. 77

Yaraslau Padrez, Vitaly Mechinsky, Polina Kuzhir
Interaction of Graphene on the Quartz Substrate with Ionizing Radiation on a Geostationary Earth Orbit…… 80

Alexey M. Rogov, Vladimir I. Nuzhdin, Valery F. Valeev, Andrey L. Stepanov
Surface Processes Arranging at Implantation of Monocrystal Germany with Silver Ions……... 83

L.E. Semenova
Resonant Hyper-Raman Scattering of Light by LO-Phonons in a Gan Crystal…….. 87

Stanislav Shandarov, Marina Kisteneva, Valeria Dyu, Serafim Smirnov, and Yuryi Kargin
The Influence of Laser Irradiation at Wavelength of 532 nm on Optical Absorption of Vanadium-Doped Bismuth Titanium Oxide Crystal…… 90

Section 2
Radiation Effects in Solids

G.P. Gaidar, M.B. Pinkovska, M.I. Starchyk, V.I. Varnina
Some Features of the Structure of Silicon Single Crystals Irradiated by Large Fluences of Fast Light Ions of Gases…….. 94

A.D. Ibrayeva, A. Janse van Vuuren, J. O'Connell, V.A. Skuratov, A. Mutali
iTS Model-Based Comparative Analysis of Track Formation in Crystalline and Amorphous Silicone Nitride……. 97

Johannes Neethling, Jaco Olivier, Arno Janse van Vuuren
Investigation of {111} Hydrogen Platelet Defects in Proton Bombarded GaAs using Cs-corrected STEM…… 100

S.A. Karpov, G.D. Tolstolutskaya
Irradiation-Induced Hardening of Structural Materials after Low Temperature Irradiation…… 103

A.L. Kozlovskiy
Study of Optical Properties of Irradiated AlN Ceramic…….. 107

I.F. Medvedeva, L.I. Murin, E.A. Tolkacheva, E.A. Fadeeva, V.P. Markevich
Local Vibrational Modes of Radiation-Induced Oxygen-Vacancy Complexes in Silicon: Calibration Factors…….. 110

T.V. Nguyen, A.S. Sohatsky, J.H. O'Connell, J. Neethling, L.H. Khiem
TEM Study of Helium Porosity Formation in ODS Ferritic Alloys during Post-Irradiation Annealing… 113

Jacques O'Connell, Ruslan Rymzhanov, Vladimir Skuratov
Tem Based Verification of a Computational Approach to Studying Relaxation Kinetics and Damage Accumulation Due to Shi Impact in Insulators……... 117

A.E. Ryskulov, S.B. Kislitsin
Study of Properties of Irradiated BeO Ceramic…….. 120

Arno Janse van Vuuren, Vladimir Skuratov, Jacques O'Connell, Maxim Saifulin, Gul'nara Aralbayeva, Alma Dualetbekova, Maxim Zdorovets
The Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on the Microstructures of YAP, YAG and YIG…… 123

Igor Azarko, Igor Karpovich, Oleg Ignatenko, Alexandra Konovalova, Stanislav Lastovsky, Valery Komar
Effect of Fluence of Accelerated Electrons on Paramagnetic Properties of NRNT Diamonds…… 126

Victor Asadchikov, Irina Dyachkova, Denis Zolotov
Influence of Temperature to Accumulation of Defects in Silicon at Implantation of Protons…….. 130

Viktor Belko, Vasilii Gusakov, Nikolai Dorozhkin
Parametrization of EDIP Potential for Germanium Crystal…… 134

T.M. Gladkikh, A.L. Kozlovskiy, E.Yu. Kaniukov, M.V. Zdorovets
Structural Properties of AlN Ceramics Irradiated Low Energy C^{2+} Ions…….. 137

N.I. Gorbachuk, N.A. Poklonski, S.V. Shpakovski, A. Wieck
Electrical Losses of Al/SiO_2/*n*-Si Structures Implanted with Xenon Ions…… 139

Alla Deshkovskaya
Spectral Peculiarities of Ion-Modificated Layers in Quartz Glasses After Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+, and Xe^+ Implantation……. 143

Nikolai Kazuchits, Olga Korolik, Mikhail Rusetsky, Vasili Kazuchits, Nikita Kirilkin
Depth Prifiles of Raman Scattering Lines in Diamonds Irradiated with Xenon Ions…… 147

A.I. Kalinichenko, V.E. Strel'nitskij
Characteristics of the Field of Defects Formed By Ion Beams in Nitride Coatings……. 150

D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum
Evolution of Defect Structure At Ion Synthesis of the Hexagonal Silicon Phase…….. 153

L.F. Makarenko, S.B. Lastovskii, H.S. Yakushevich, M. Moll, I. Pintilie, E. Gaubas, J.A. Pavlov
Recombination Enhanced Processes of Interstitial Defect Reactions in Silicon Irradiated with Alpha-Particles…….. 156

N.V. Maksyuta, V.I. Vysotskii, S.V. Efimenko, V.I. Grygoruk, Yu.A. Slinchenko
Generation of Radiation at the Expense of Parametric Interaction During Plane Electron Channeling in Zinc Blande Crystals…….. 160

Sergei Miskiewicz, Fadei Komarov, Alexander Komarov, Galina Zayats, Vera Yuvchenko
Effect of Ionizing Radiation on Characteristics of Semiconductor Devices…… 163
Yu.M. Pokotilo, A.N. Petukh, A.V. Giro, I.A. Svito, S.B. Lastovskii, D.V. Shestovskii
Radiation Resistance of Silicon Radiation Detectors…… 166
V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, S.D. Brinkevich, E.V. Grinyuk, Yu.N. Yankovski
FTIR Spectra of Diazo-Quinonnovolac Photoresist Films on Silicon Implanted by Boron Ion…… 169
K. Tynyshbaeva, A.L. Kozlovskiy, K.K. Kadyrzhanov
Research of the Impact of Implantation of Low Energy Ions on Structural Properties of SiC Ceramics…….. 172
A.A. Khomich, R.A. Khmelnitsky, K.N. Boldyrev, O.N. Poklonskaya, V.A. Dravin, I.I. Vlasov
Formation and Parameters of Photoactive Centers in Diamonds Implanted by Helium Ions…… 174
A.A. Khomich, R.A. Khmelnitsky, O.N. Poklonskaya, A.N. Dzeraviaha, A.G. Ivanova
Phonon Confinement Effects in the Raman Spectra of Radiation-Modified Diamonds…… 178
V.N. Yuvchenko, A.F. Komarov, G.M. Zayats, S.A. Miskiewicz
Simulation of X-Ray and Gamma Irradiation Impact on Working Characteristics of *p*-MOS Transistors…… 182

Section 3
Modification of Material Properties

Chengyan Ren, Duo Hu, Chuansheng Zhang, Tao Shao, Ping Yan
Effect of Electron Beam Irradiation on Surface Dielectric Properties of Polymeric Materials…… 186
Alexander K. Fedotov, Uladzislaw E. Gumiennik, Dmitry V. Yurasov, Alexey V. Novikov, Pavel Yu. Apel, Pawel V. Zukowski, Ivan A. Svito, Vera V. Fedotova
Influence of Swift Heavy Ions on Electric and Magnetotransport…… 190
G.P. Gaidar
Ascertainment of the Reason for the Increase in the Anisotropy Parameter of Thermo-EMF for Transmutation-Doped n-Si with Increasing Annealing Temperature…….. 193
G.P. Gaidar
The Specificity of Changes in the Resistivity of Ge with Deep Centers Induced By Irradiation Depending on the Direction of the Mechanical Compression Stress Application…… 196
H.D.A. Abdulhadi, A.M. Prudnik, L.M. Lynkou
Electromagnetic Properties of Shields Made of Needle-Punched Material with Plain Shapes Made of Aluminium Foil…… 199
Rafael Batalov, Rustem Bayazitov, Herman Novikov
Formation of Highly Doped Ge:Sb Layers by Ion Implantation and Pulsed Ion-Beam Annealing……. 201
Rustem Bayazitov, Rafael Batalov, Ildar Faizrakhmanov, Amir Gumarov
Hyperdoping of Si by Metal Impurities upon Ion Irradiation…….. 205
E.M. Begishev, I.R. Vakhitov, I.V. Yanilkin, R.I. Khaibullin
Structural and Optical Properties of Rutile (TiO_2) Heavily Implanted with 3d- or 4f- Ions of Transition Metals…… 209
V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, I.S. Domnich, N.S. Lomino, S.V. Khudyakov
Influence of Treatment Steel Surfaces by Ions-Bombarding on its Hardness and Nitriding Depth…. 213
I.Zh. Bunin, M.V. Ryazantseva, N.E. Anashkina
Modification of Physical and Chemical Properties of Calcium-Containing Minerals under Exposure to High-Voltage Nanosecond Pulses…… 218
S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, V.A. Liopo, A.L. Sitkevich
Metals Cristalline Structure Change after their Laser Treating…… 221
Iskander Vakhitov, Amir Gumarov, Nikolay Lyadov, Max Doebeli, Lenar Tagirov, Rustam Khaibullin
High Temperature Implantation of Iron Ions into Rutile (TiO_2)…… 224
Nomar Villa, Dmitriy Golosov, Xiubo Tian, Tuyen Nguyen, Sergei Melnikov, Sergey Zavadski
Influence of Thickness on the Dielectric Characteristics of Tantalum Oxide Thin Films in the Structures Metal-Oxide-Semiconductor…….. 228
R.V. Vovk, S.N. Kamchatnaya, Yurij.V. Litvinov, N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin
Influence of Irradiation by Fast Electrons on the Transverse Resistance of Single Crystals YbaCuO.. 232

Dmitriy Golosov, Efim Oks, Victor Burdovitsin, Tuyen Nguyen, Sergei Melnikov, Sergey Zavadski, Nikita Kaganovich
Mechanical and Tribotechnical Characteristics of Titanium-Aluminum Nitride Films…….. 235
I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, L.Yu. Leonova, S.V. Aslanov
Influence of Interface Environment on Luminescent Properties of Colloid Ag_2S Quantum Dots…… 239
O.V. Gusakova, V.G. Shepelevich
Effect of Ar, Kr And Xe Implantation on the Microstructure of a Rapidly Solidfied Sn - Zn - Bi Alloys Doped by In……. 242
V.A. Dorosinets
Degradation of Electrophysical Properties of Manganites under Exposure to Radiation……. 245
Denis Zolotukhin, Efim Oks, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov, Sergey Zavadsky
Influence of the Temperature of Electron-Beam Nitriding of Titanium in the Forvacuum Pressure Range on the Structure and Properties of its Surface…….. 248
Yu.F. Ivanov, I.V. Lopatin, O.C. Tolkachev, M.E. Rygina
Structure and Properties of Silumin after Electron-Ion-Plasma Multy-Cycle Modification…… 251
Yu.F. Ivanov, A.D. Teresov, E.A. Petrikova, O.V. Ivanova, D.A. Romanov
Development of a Comprehensive Method of Borating Stainless Steel by Concentrated Energy Flows……. 255
L.G. Karyyev, V.A. Fedorov
Formation of a Liquid Phase on the Surfaces of Ion Crystals under the Conditions of Synergistic Effect on a Heating and Electric Field Sample…….. 258
S.B. Kislitsin, Yu.F. Ivanov, A.A. Klopotov, A.I. Potekaev, A.M. Ustinov, E.A. Petrikova, Yu.A. Abzaev
The Effect of Surface Modification with an Intensive Pulse Electron Beam on Strength Properties of Hypoeuttectic Silumine Alloy……. 261
A.I. Kavaleu, N.I. Gorbachuk, S.A. Vyrko, N.A. Poklonski, M.V. Kozlova, V.A. Dravin, A.V. Khomich
Optical and Electrical Properties of Crystalline Natural and Polycrystalline CVD Diamonds Irradiated with Fast Reactor Neutrons…… 265
T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, S.V. Aslanov
Transformation of Luminescent Properties of Indicianian Green under Conjugation with Ag_2S/TGA Quantum Dots……. 269
S.D. Latushkina, A.I. Lotkov, V.I. Kopylov, O.I. Posylkina, V.A. Shkrobot
Formation of Protective Vacuum-Plasma TiZrN Coating on Titanium Alloys after Equal Channel Angular Pressing……. 272
V.F. Mazanko, D.S. Gertsriken, Yu.M. Koval, O.A. Novomlynets, D.V. Mironov, V.M. Mironov, V.V. Alekseeva
Peculiarities of Phase Formation in Low-Temperature Martensitic Transformations with a Blast of Kinetics, and a Pulsed Deformations…… 276
U.V. Mahilny, A.I. Stankevich
Photo-Crosslinking of Polymers for Liquid Crystal Alignment and Formation of High-Resolution Periodic Reliefs…… 280
R.A. Nazipov, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, H.A. Novikov, V.A. Shustov, E.N. Dulov
Use of a Weak Magnetic Field in Mössbauer Studies of the 5NbCuSiB Alloy Modified by Intense Ion Beam……. 284
R.A. Nazipov, E.N. Dulov, H.A. Novikov, V.A. Shustov, N.M. Lyadov
Changes in the Magnetic Properties of an Amorphous 5NbCuSiB Alloy after Irradiation with an Intense Ion Beam…… 288
A.N. Oleshkevich, V.B. Odzhaev, N.M. Lapchuk, T.M. Lapchuk, V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, A.V. Neverovskaya, E.E. Starodubets
Paramagnetism and Structural Properties of Polyethylenterephthalt Films Irradiated by Ions of Phosphorus 292
T.V. Panova, V.S. Kovivchak, K.A. Mikhaylov
Influence of Redistribution of the Alloying Elements in Aluminium Alloys on their Phase Characteristics at Radiation by the High-Power Ion Beam…….. 296

Elizaveta Petrikova, N.A. Prokopenko, Vitalii Shymanskii
Electron-Ion-Plasma Alloying of Silumin with Titanium……. 299
N.A. Poklonski, A.A. Khomich, N.M. Lapchuk, O.N. Poklonskaya, S.A. Vyrko, A.N. Dzeraviaha, A.A. Khomich, R.A. Khmelnitsky, V.G. Ralchenko
Paramagnetic Hysteresis in CVD Diamonds Irradiated with Reactor Neutrons……. 302
Vladimir Popechits
Influence of Additives of Nitric Acid Salts on Spectral and Color-Contrast Characteristics Detectors of Ionizing Radiation Based on Three-Component Dyes Solutions…… 305
V.P. Popov, V.A. Antonov, A.K. Gutakovskiy, I.E. Tyschenko, A.V. Miakonkhich, K.V. Rudenko
Hydrogen Transfer of Silicon Layers on Sapphire and Silicon with High-K Nanolayers of PEALD Dielectrics……. 308
G.V. Potemkin, O.K. Lepakova, V.D. Kitler, A.E. Ligachev, M.V. Zhidkov, M.S. Syrtanov
Phase Transformations in Nitrided Ferrovanadium under Pulse Power Ion Beam of Carbon Ions…… 312
V.A. Solodukha, O.V. Milchanin, V.A. Pilipenko, I.V. Ushakov, V.A. Gorushko
RBS Characterization of Platinum Silicide Layer Formation by Rapid Thermal Processing of Platinum-Silicon System……. 316
A.D. Teresov, P.V. Moskvin, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev
Combined Method of Finishing Surface Treatment of Metal Products Fabricated by Methods of Additive Manufacturing…… 320
Nikolai Cherenda, Alexander Laskovnev, Anna Basalai, Valiantsin Astashynski, Anton Kuzmitski
Structure, Elemental and Phase Composition of Bronze, Alloyed by Titanium and Zirconium Atoms under the Action of Compression Plasma Flows…… 324
Vitali Shymanski, Anton Jevdokimov, Nikolai Cherenda, Natalia Bibik, Valiantsin Astashynski, Anton Kuzmitski
Structure Changes in Hypereutectic Silumin Alloy after Compression Plasma Flow Impact…….. 328
Vyacheslav Shulov, Oksana Bytsenko, Dmitriy Teryaev, Igor Steshenko, Yuriy Perlovich, Margarita Isaenkova, Vladimir Fesenko
Texture and Residual Stresses in the Surface Layers of VT8 Alloy Targets During Irradiation with Intense Pulsed Electron Beams…… 331
Vyacheslav Shulov, Oksana Bytsenko, Dmitriy Teryaev, Igor Steshenko, Yuriy Perlovich, Margarita Isaenkova, Vladimir Fesenko
Formation of Residual Stresses in the Surface Layers of VT4 and VT20 Alloy Targets during the Simultaneous Irradiating of Part All Sizes by Intense Pulsed Electron Beams……. 334

Section 4
Formation of Nanomaterials and Nanostructures

A.D. Akylbekova, A.B. Usseinov, Z.K. Baymukhanov, M.V. Zdorovets, Sh. Giniyatova, L.A. Vlasukova, F.F. Komarov, A.K. Dauletbekova
New Method of Synthesis of $ZnSe_2O_5$ Nanocrystals……. 338
R.K. Balakhayeva, A.T. Akylbekov, A.K. Dauletbekova, L.V. Vlasukova, Z. Baimukhanov, Sh. Giniyatova, M. Baizhumanov
Formation of CdTe and CdO Nanocrystals during Chemical Deposition in SiO_2/Si Track Templates 341
A.A. Gorbachev, O.N. Tretinnikov
Fluorescence Properties of Silver Nanoclusters Synthesized in Surface-Grafted Polymer Template... 344
A. Omarova, K.K. Kadyrzhanov
Study of the Effect of Potential Difference on the Phase Composition of Nanostructured Films Based on CdSe…… 346
I.N. Parkhomenko, L.A. Vlasukova, F.F. Komarov, M. Makhavikou, O.V. Milchanin, E. Wendler, C. Ronning, M. Zaph, D.S. Korolev
Structural and Emitting Properties of Zinc Oxide Nanocrystals Synthesized by High-Fluence Ion Implantation…….. 348

A. Zikirina, K.K. Kadyrzhanov
Investigation of the Effect of Irradiation on the Change in the Phase Composition of Cobalt-Zinc Nanostructures…… 351
Liudmila V. Baran
Nanostructure Formation in Copper-Fullerite Films Implanted with Boron Ions……. 353
Nikita Belko, Michael Samtsov, Anatoly Lugovski
The Effect of Inorganic Salts on the Aggregation Process of an Indotricarbocyanine Dye in Aqueous Medium…… 356
Nikita Belko, Michael Samtsov, Hanna Maltanava, Sergey Poznyak
Spectral and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Aggregates of an Indotricarbocyanine Dye…….. 359
A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov, I.N. Parkhomenko
Hybrid Magnetron-Laser Deposition of Film Structures Based on Titanium Oxide with Silver Nanoparticles…… 362
Victor N. Vasilets, Yuri M. Shulga
Photooxidation of PTFE Composites with Graphene Nanoplatelets by Vacuum Ultraviolet Irradiation**.** 365
Peter Gaiduk
Self-Assembling of Nano-Voids in SiSn Layers after “Hot” Ion Implantation…… 368
Viktoria Golovchuk, Yuri Bumai, Mikhail Lukashevich, Ildar Faizrakhmanov, Rustam Khaibullin
Magnetoresistive Effect in Thin Iron Films with Perpendicylar Magnetic Anisotropy…….. 371
A.A. Gorbachev, O.N. Tretinnikov
Preparation and Optical Properties of Three-Dimensional Ensembels of Silver Nanoparticles, Immobilized on Flexible Polymer Substrate……... 375
V.A. Dybov, D.V. Serikov, G.S. Ryzhkova, A.A. Polovinkin
Kinetics of Growth of Lithium Niobate Films on a Nonorienting Substrate in Radio-Frequency Magnetron Sputtering Process……. 378
K. Yegisbek
Synthesis and Properties of Nanoparticles Based on Ferrites……. 381
Mark Erofeev
Synthesis and Research of Ion-Assisted Ultrathin Carbon Film…….. 383
Yu.S. Zhidik, A.A. Chistoedova, E.V. Zhidik, S.V. Smirnov
A Research of the ITO Films High-Temperature Annealing Effect on their Electrophysical Properties 386
Vladimir S. Kovivchak
On the Mechanism of Growth of Carbon Nanofibers on the Surface of Chloropolymers under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration…… 390
Vladimir Kolosov, Alexandr Titov, Anton Yushkov, Natalia Eliseeva
Nano-Objects in Ti-Se Samples under Action of the Tem Electron Beam…… 393
Alena Kotosonova, Alexey Kolomiytsev
Studying the Accuracy of the Pattern Transfer during Electron- and Ion-Induced Deposition of Tungsten…….. 395
Aleksandr Pavlikov, Konsantin Savin, Pavel Forsh, Dmitrij Amasev, Andrej Kazanskij, Aleksej Tameev
Photoconductivity of Composites Based on Polymer P3ht and Silicon Nanoparticles……. 398
Alexander Pavlikov, Alfia Sharafutdinova, Ilya Gavrilin, Sergey Gavrilov, Roman Volkov, Nickolay Borgardt, Sofya Bokova-Sirosh, Elena Obraztsova, Pavel Phorsh
Local Heating of Germaium Nanostructures Formed by Cathode Deposition from Aqueous Solutions 402
Alexey M. Rogov, Vladimir I. Nuzhdin, Valery F. Valeev, Andrey L. Stepanov
Porous Germanium with Copper Nanoparticles……. 405
Alexandra Serokurova, Tatyana Bukzheleva, Sergei Sharko, Natalia Poddubnaya
On the Origin of the Monolithic Co Layer on PZT Ceramics under Ion-Beam Spraying Conditions…. 409
N.V. Tarasenko, S.T. Pashayan, A.V. Butsen, E.A. Shustova, N.N. Tarasenka, V.M. Anishchik, V.V. Malyutina-Bronskaya
Formation and Study of the Characteristics of Copper and Zinc Oxide Thin Films and Heterostructures…….. 413

Ida Tyschenko
Diffusion and Interaction of the Ion-Implanted III and V Group Atoms in Silicon Dioxide Films under Conditions of Ion-Beam Synthesis of the A_3B_5 Compounds…… 417
Giorgi Chiradze
Violation of Hall-Petch Law in Nanocrystalline Materials…….. 420
A.N. Chumakov, A.A. Shevchenok, L.V. Baran, A.G. Karoza, V.V. Malutina-Bronskaya, T.F. Raichenok, N.A. Bosak, A.A. Ivanov, M.G. Sugak
Optical and Electrophysical Properties of Thin Films ZnO + 0.9% Sc_2O_3…….. 424
Sergei Sharko, Alexandra Serokurova, Nikolai Novitskii, Evgeny Galenko, Natalia Poddubnaya
Formation of Magnetoelectric Layered Co/PZT Structures by the Ion-Beam Sputtering Technique… 428
D.Y. Shlimas
Investigation of the Effect of Ionizing Radiation on the Structural Characteristics of Ni Nanostructures…… 432

Section 5
Radiation Influence on Coatings Structure and Properties

I.A. Saladukhin, G. Abadias, S.V. Zlotski, A.A. Malashevich
Phase Composition Stability of ZrN/SiN_x Multilayered Coatings under Air Annealing: the Role of the Thicknesses Ratio of the Elementary Layers…….. 435
E.E. Ashkinazi, A.F. Popovich, V.Y. Yurov, V.S. Sedov, D.N. Sovyk, V.E. Rogalin, S.G. Ryzhkov, V.G. Ralchenko and V.I. Konov
Groop Growth of Micro- and Nanocrystalline Diamond Coatings in Microwave Plasma on a Hard Alloy Thin Blade Tool…….. 438
D. Bychanok, Y. Padrez, R. Sela, D. Adamchuk, V. Ksenevich, N. Naveh
Effect of Aging Processes on the Electromagnetic Properties of Chloroprene Rubber…… 442
Yu.S. Zhidik, A.A. Chistoedova, E.V. Zhidik, T.I. Danilina
The Ion-Plasma Electron-Ion Bombardment Influence on the Complex Films' Formation Process and Properties…… 446
Stanislav V. Konstantinov, Alexander D. Pogrebnjak
Phase Composition of Nanostructured Nitride Coatings Based on The High-Entropy Alloy TiHfZrVNb…… 450
Fedor Konusov, Sergey Pavlov, Alexander Kabyshev, Alexander Lauk, Gennady Remnev
The Influence of the Short-Pulse Ion Implantation on the Optical Properties of Nano-Composite Coatings Al-Si-N, Deposited by Reactive Magnetron Sputtering on Silicon…….. 454
O.V. Krysina, A.D. Teresov, P.V. Moskvin, N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev, I.V. Lopatin
Change of Local Temperature on the Surface of the Film/Substrate System under Pulsed Electron-Beam Action…… 457
A.K. Kuleshov, V.V. Uglov, V. M. Anishchik, D.P. Rusalsky
Synthesis of Layered Coatings from Solid Solution of Carbides Niobium, Zirconium on Hard Alloy Instrument using Vacuum ARC Deposition…… 461
Nikolay Lyadov, Valery Bazarov, Iskander Vakhitov, Amir Gumarov, Ildar Faizrakhmanov, Vladimir Shustov
Synthesis and Study of Thin Nickel Films Formed by Ion-Beam Assisted Deposition…… 464
V.F. Mazanko, D.S. Gertsriken, O.A. Novomlynets, **D.V. Mironov, V.M. Mironov**
The Influence of the Glow Discharge on the Distribution of Inert Gases on Metal Surfaces…….. 468
V.F. Mazanko, D.S. Gertsriken, D.V. Mironov, V.M. Mironov
Redistribution of Atoms at Simultaneous Action of Deformation and Heating…….. 471
A.B. Markov, E.V. Yakovev, D.A. Shepel, A.V. Solovjev
Formation of Surface Alloys from Layer Composite Coatings with a Low-Energy High-Current Electron Beam…… 474
S.T. Pashayan, K.E. Avjyan, V.M. Anishchik
Pulsed Laser Deposition of Nano-Sized Thin Films from Copper Oxide Target: Morphology and Optical Properties…….. 477

Vasily Poplavsky, Sophia Gusakova, Alexandr Dorozhko, Vladimir Pil'ko
Composition of Catalytic Layers Formed in the Process of Ion Beam Assisted Deposition of Dysprosium and Platinum on Carbon Carriers…… 481
B.V. Ranishenka, G. Isić, P. Mojzes, S.N. Terekhov, A.Yu. Panarin
Surface Modification of Plasmonic Nanostructures for SERS Spectroscopy of Biomolecules…… 485
Yu. A. Rubannikova, V.E. Gromov, D.A. Romanov, V.E. Kormyhev, O.A. Kondratova
Study of Phase Composition, Structure and Properties of One and Two Times of Molding up Strengthening Layer on Low-Carbon Steel…….. 489
Kateryna Smyrnova, Alexander Pogrebnjak, Igor Shelest, Valerii Loboda, Vyacheslav Stolbovoy
Effect of the Deposition Parameters on Elemental Composition and Structural-Phase State of Multilayer (TiAlCrY/Zr)N Coatings…… 492
Valentin Tul'ev
Studying the Composite Composition of Coatings Based on W, Formed on Steel 40X by Method Ion Assessed Depositionthe Title of the Report…… 495
Vadzim Chayeuski, Valery Zhylinski
Structure of the Cr-UDD/MoN-Coating on WC-Co Alloy…… 498
N.N. Cherenda, V.V. Uglov, S.V. Gusakova, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski
Modification of Anodic Alumina Surface Layer Structure and Phase Composition by Compression Plasma Flows Impact…….. 501

Section 6
Advances in Equipment and Technologies

Iuliana Bushkevich, Vasiliy Shepelevich, Elke Wendler, Iya Tashlykova-Bushkevich, Mikalai Adzintsou, Marharyta Kacharha
Nuclear Reaction Analysis in Studying the Li Effect on Structure-Phase State of Rapidly Solidified Al-Mg-Li System Alloy…… 505
V.K. Goncharov, D.R. Ismailov, A.A. Pehota, M.V. Puzyrev, V.U. Stupakevich
The Regimes of Processing and Deposition Nanofilmms in the Laser-Plasma Source…….. 508
V.K. Goncharov, A.A. Pehota, M.V. Puzyrev
Control Method of the Primary and Secondary Ions Current from the Substrate in the Laser Plasma Source of a Deposition Nanofilms…… 511
Maxim Grigoriev, Irina Dyachkova, Axexey Buzmakov, Mikhail Povolotskiy, Vladislav Kohan, Marina Chukalina, Valery Uvarov
Determination of Parameters of Porous Metal-Ceramic-Membranes Based on X-Ray Laboratory Microtomography…… 514
G.A. Gusakov, G.V. Sharonov, M.V. Puzyrev
Effect of Thermal Treatment of Substrates from Aluminum Alloys on Laser-Induced Damage Threshold of Mirror-Reflectors, Manufactured by Ultra-Precision Diamond Turning…… 518
V.V. Denisov, N.N. Koval, Yu.A. Denisova, E.V. Ostroverkhov
Generation of Beam-Plasma Formations in Low Pressure Discharges for Surface Hardening of Materials and Tools…….. 522
V.G. Evtugyn, A.M. Rogov, L.R. Valeeva, V.V. Salnikov, Yu.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, A.L. Stepanov
Ion Implantation as a Method for Creating Microstructured Substrates for Bacteria Counting…… 526
Ivan Egorov, Artem Poloskov, Maksim Serebrennikov, Gennady Remnev
Optimization of the electron kinetic energy spectrum of a pulsed accelerator beam for bulk processing of materials…… 530
Denis Zolotukhin, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov
On the Possibility of Ion Etching Initiated by Electron Beam…… 533
Denis Zolotukhin, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov
Beam-Plasma Deposition of Carbon-Containing Coatings on the Internal Surface of Dielectric Cavity 536
I.I. Lebedev, N.V. Smolnikov, M.N. Anikin, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Facility Creation for Large-Diameter Monocrystal Silicon Doping…… 539

D. Meisak, J. Macutkevic, J. Banys
The $MnFe_2O_4$ Nanoparticles Influence on the Dielectric Properties of Multiwall Carbon Nanotube Based Epoxy Resin Composites…… 542
V.B. Odzhaev, A.K. Panfilenko, A.N. Pyatlitski, V.A. Pilipenko, V.S. Prosolovich, V.A. Filipenya, V.Yu. Yavid, Yu.N. Yankovsky
Dependence Gain of a Bipolar Transistor on the Parameters of Ion-Implanted Emitter and Base Regions…… 545
N. Romanova, D. Sairanbayev, A. Ota, H. Kawamura, H. Kanazawa
Calculated Studies of Cadmium Screen Burnup During its Long-Term Operation for Neutron Doping of Silicon…… 548
N.V. Smolnikov, I.I. Lebedev, M.N. Anikin, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Small Diameter Silicon Doping in Vertical Channel 230 mm of IRT-T Reactor…….. 552
Yu. Snitovsky
Influence of Irradiation by Boron Ions of Mo/p^+Si Ohmiccontacts on the Properties of Microwave Transistors…… 555
Iya Tashlykova-Bushkevich, Vasiliy Shepelevich, Matteo Amati, Luca Gregoratti, Maya Kiskinova, Artsiom Beida, Uladzislau Rahinia, Daniil Khmurovich
Synchrotron Radiation Application to Photoelectron Microscopy for Investigation of Hydroxides in Rapidly Solidified Al and Al-Cr Alloys…… 558

Author Index…… 562

СЕКЦИЯ 1. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПЛАЗМЫ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

SECTION 1. PROCESSES OF RADIATION AND PLASMA INTERACTION WITH SOLIDS

MONTE CARLO SIMULATION OF PULSED LASER IRRADIATION EFFECT ON ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF SUBMICRON SOI MOSFET

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, borzdov@bsu.by

Self-consistent ensemble Monte Carlo simulation of charge carrier transport in submicron SOI MOSFET is performed. A short-channel SOI MOSFET with 100 nm channel length is considered. The transistor drain current response under the effect of picosecond pulsed laser irradiation is calculated. The simulation is done for the irradiation power density of $5 \cdot 10^{10}$ W/m^2 for 532 nm and 650 nm wavelengths. Time dynamics of the drain current density under the irradiation effect has been investigated for several values of the drain bias.

Keywords: laser irradiation; Monte Carlo simulation; SOI MOSFET.

Introduction

One of the most important issues in electronics design and manufacturing is durability of ICs under the effect of external irradiation. As the dimensions of the IC elements decrease their sensitivity to so called single event upsets (SEU) increases. SEUs may be produced by the incidence of particles with high energies, for instance heavy ions. The main effect of the transition of such particles through the IC element consists in the generation of additional mobile charge (electron-hole pairs) which may cause failure in the operation of logical ICs [1, 2].

Experimental investigation of SEU effects produced by high energy particles meets some difficulties in the realization of the experimental equipment and the interpretation of experimental results. In that case imitation of SEU effects by the pulsed laser irradiation is a very attractive technique [3, 4]. The influence of the laser pulse results in generation of electron-hole pairs in the irradiated region due to photoelectric effect and thus emulates the passage of a high energy particle through the device. Among the advantages of the imitation by laser irradiation are better temporal and spatial control of the incident laser beam, and availability and lower costs of the equipment in comparison with ion beam accelerators.

Numerical simulation of pulsed laser irradiation effects on IC elements (such as MOSFETs) must also be very helpful additional tool in experimental investigations of SEUs. In some cases, the computer simulation may fully replace real experiments making the investigation faster and reducing design costs. Computer simulation can also be used to calibrate laser experimental equipment and to select the laser beam parameters in order to better emulate the passage of a high-energy particle through the tested device.

Silicon submicron SOI MOSFETs are the main elements of many modern ICs. Thus, the investigation of radiation hardness of SOI MOSFETs is a very important problem. The aim of our work is Monte Carlo simulation of the drain current response of typical short-channel SOI MOSFET on the effect of pulsed laser irradiation and to study the timescale of the current decay after the effect for several operation regimes of the transistor.

Monte Carlo simulation model

Numerical simulation of SOI MOSFET electrical characteristics by means of ensemble Monte Carlo procedure has been widely used by now [5, 6]. The advantage of ensemble Monte Carlo method is the possibility to track the charge carrier trajectories in the real and momentum spaces under various conditions and calculate corresponding distribution functions and kinetic parameters. The method allows inclusion of different charge carrier scattering mechanisms, generation and recombination processes. The Monte Carlo charge transport simulation procedure is often complemented with the self-consistent calculations of charge densities and electric fields inside the device which makes the method especially powerful tool for the simulation of semiconductor devices.

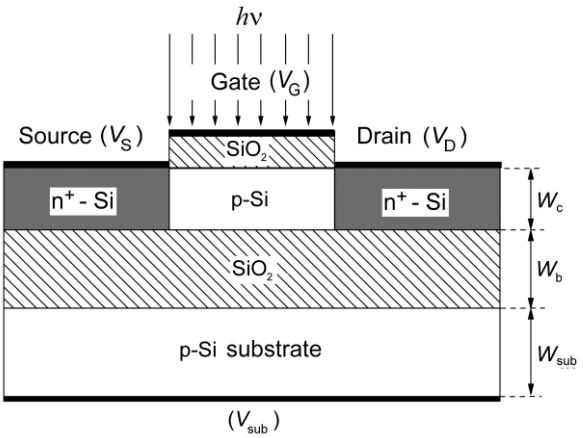


Fig. 1. The cross-section of simulated SOI MOSFET

The studied submicron SOI MOSFET has analogous structure to that regarded in our previous works [7, 8]. The cross-section of the device is presented in the figure 1. Main dimensions of the transistor are as follows: the channel length is 100 nm, the gate oxide width is 5 nm, the channel width W_c = 50 nm, the width of the buried oxide W_b = 145 nm, the substrate width W_{sub} = 200 nm. The channel doping level is supposed to be 10^{21} m^{-3}. The lattice temperature for the simulation is 300 K.

The Monte Carlo charge transport model is shortly described as follows. Electron and hole charge

transport is taken into account. The hole charge accounts only for holes generated by laser radiation. In present work we neglect size quantization effects and consider electron and hole gases as purely three-dimensional. Such approximation must be reasonable for considered transistor channel width. Also, for SOI MOSFETs with thinner channels, size quantization effects must be accounted for while simulating charge carrier transport.

Electron scattering by ionized impurities, acoustic and optical phonons is included. The same mechanisms are regarded for holes. Impact ionization processes are included into our simulation procedure, however they don't make any sufficient contribution to the drain current for considered regimes of operation. When electron and hole gases are three-dimensional the charge carrier scattering by Si-SiO_2 interfaces is usually regarded as the combination of diffusive and specular reflections of particles from an interface. The amount of diffusive scattering must depend on the quality of the interface and is not *a priory* known. Variation of the amount of diffusive scattering influences, for example, drift velocity and particle distribution functions in the transistor channel. As a result it also makes an influence on current-voltage characteristics of the device and may be used as additional fitting parameter in Monte Carlo transport simulations. Since it is not the aim of current work to examine the role of interface scattering on the transport properties, electron and hole scattering by Si-SiO_2 interfaces is regarded as purely specular.

Electrostatic potential and electric field strength within the device as well as other physical parameters of interest are calculated via incorporating the solution of two-dimensional Poisson equation into the Monte Carlo simulation procedure. The Poisson equation is solved after every time step Δt of charge carrier transport simulation in order to update the electrostatic potential. Monte Carlo procedure is two-dimensional in real space and three-dimensional in momentum space. The simulation is performed using particle technique and the Poisson equation is solved using appropriate boundary conditions. The time step Δt is chosen to be 1 fs.

Electrodes of the drain, the source, and the substrate are treated as ideal ohmic contacts, while the metallic gate is assumed to be aluminum. Ideal ohmic contact model implies that a contact is in thermal equilibrium though the current is flowing through it. The latter means that the contact injects particles to provide charge neutrality in a small region of semiconductor near the contact edge. We suppose that injected particles have Maxwellian distribution and also we use the injection model which takes into account that particles are not injected simultaneously. Particles reaching the contact from inside the simulation domain leave the device freely.

In present study we suppose a normal incidence of the laser beam to the gate plane. We suppose that the laser radiation covers only the gate region and thus neglect its effect on the source and drain regions. The laser pulse studied here has 1 ps duration at 532 and 650 nm wavelength. As an approximation the laser pulse has a uniform in time power density of $5 \cdot 10^{10}$ W/m^2. Also, we admit the approximation that the gate electrode is transparent for radiation. This approximation may be reasonable for a very thin metallization, or for the use of other gate structures. In practice some part of radiation will be reflected by the gate, so that the results of calculations should be shifted to higher power densities then currently used.

The SiO_2 is purely transparent for the regarded wavelengths. The photon absorption and electron-hole pair generation in silicon is treated according to the fundamental band-to-band absorption process. Each photon is assumed to produce only one electron-hole pair. For every photon entering the transistor channel its travel length is simulated according to Beer's law taking into account possible multiple reflections from Si-SiO_2 boundaries. The absorption coefficient for silicon and optical parameters of materials at 300 K are taken from [9, 10].

Simulation results and discussion

In the figures 2 and 3 the calculated transient response of the transistor drain current density on the pulsed laser irradiation is presented.

The source, gate and substrate electrode biases are zero for all calculations. Laser pulse starts at $t = 0$. For clearness the time is presented in logarithmic scale.

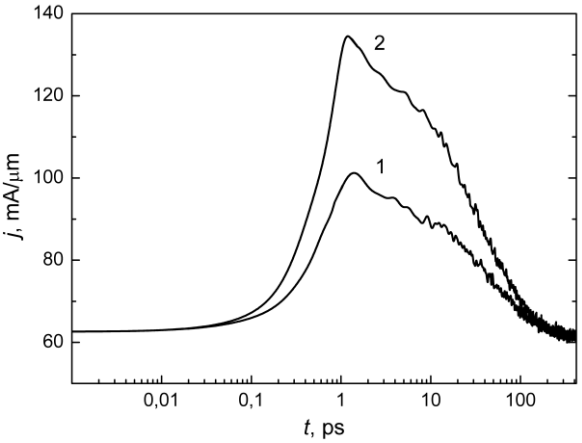


Fig. 2. Drain current response of the SOI MOSFET on the picosecond pulsed laser irradiation. Curve 1 corresponds to the wavelength of 650 nm, curve 2 corresponds to the wavelength of 532 nm. The drain bias $V_D = 1$ V

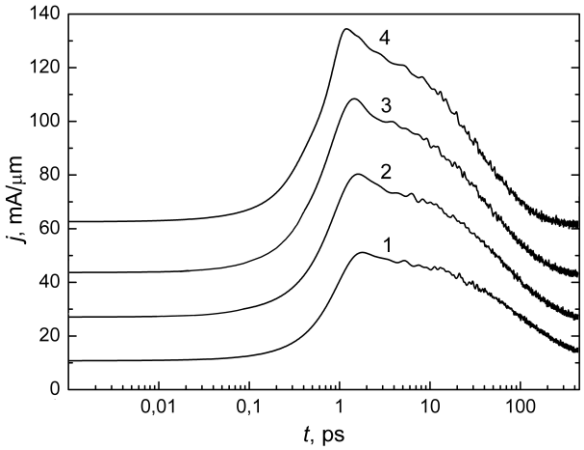


Fig. 3. Drain current response of the SOI MOSFET on the picosecond pulsed laser irradiation with 532 nm wavelength. Curve 1 corresponds to the drain bias $V_D = 0.25$ V, 2 – $V_D = 0.5$ V, 3 – $V_D = 0.75$ V, 4 – $V_D = 1$ V

Calculated drain current density versus time dependence represents fast rise for the first 1.5 ps and a slow decay during approximately 400 ps. For the applied gate and substrate biases and without illumination the transistor is not in the off-state since the drain currents are not zero.

As can be seen from the figure 2 the decay time is not very sensitive to the change of the wavelength between 532 and 650 nm. The difference in the current value may be explained, first of all, by different absorption coefficient values, and thus by grater overall generated charge in the case of 532 nm wavelength. Also, the average energy of the generated electron-hole pairs is higher for 532 nm wavelength. As can be seen from the figure 3, for different drain biases the decrease of the bias leads to the rise of the current decay time in the tail of current versus time dependence.

The slow decay of the drain current may be explained by the fact that generated electron and hole charges are present in the channel for a rather long time after the laser pulse is switched off. The effect may be explained, first of all, by the dynamical screening in electron-hole plasma in the transistor channel. The similar mobile charge behavior was predicted by simulations and observed in experiments in photodiodes [6]. The long current tail is mainly due to hole charge because in the case of the SOI MOSFET holes are trapped in the potential well near the Si-SiO_2(gate) interface for given electrode biases. Thus, generated holes are swept out of the channel much slower than electrons. It must be noted that recombination processes were not taken into account in present calculations as recombination times must be greater then the considered simulation timescales [6].

Conclusions

By means of ensemble Monte Carlo simulation the drain current response of the submicron SOI MOSFET on the picosecond pulsed laser irradiation has been investigated. For $5 \cdot 10^{10}$ W/m^2 intensity of the laser pulse it was shown that the current response represents a fast rise of approximately 1.5 ps and a rather slow decay for about 400 ps after the pulse effect. The same current behavior is observed for both wavelengths of 532 and 650 nm. The slow decay is mainly due to the generated hole charge which is swept out of the transistor channel much slower than generated electron charge.

Ensemble Monte Carlo simulation of charge carrier transport in SOI MOSFETs is a promising tool to study generated carrier dynamics under the effect of pulsed laser irradiation. Computer simulation is a good complement to real experiment and the results of simulation could be used to predict the influence of laser irradiation on the transistor electrical characteristics.

It is also possible to extend the results of the simulation to ascertain the effect of high energy particle passage through the transistor body. To do that the relationships between high energy particle characteristics and parameters of laser beam must be established. For example, some models provide relation between linear energy transfer of a particle and parameters of laser pulse [11]. The aim is to equate the number of electron-hole pairs generated by laser pulse and by the track of heavy particle in the small device region of interest. In conclusion it should be noted that laser imitation of radiation effects has some restrictions, as for example SiO_2 is transparent for considered wavelengths while heavy particle will generate charges in gate and buried SiO_2 layers. Also, the process of high power laser radiation absorption in device structures is more complex phenomenon than just fundamental single photon absorption. All these aspects must be addressed in further research and simulations of laser irradiation effects on semiconductor device structures.

References

1. Cristoloveanu S., Ferlet-Cavrois V. Introduction to SOI MOSFETs: context, radiation effects, and future trends. *International Journal of High Speed Electronics and Systems* 2004; 14(2): 465-487.
2. Suge Y., Xiaolin Z., Yuanfu Z., Lin L., Hanning W. Modeling and simulation of single-event effect in CMOS circuit. *Journal of Semiconductors* 2015; 36(11): 111002-1–111002-10.
3. Palomo F.R., Fernandez-Martınez P., Mogollo J.M., Hidalgo S., Aguirre M.A., Flores D. et al. Simulation of femtosecond pulsed laser effects on MOS electronics using TCAD Sentaurus customized models. *International Journal of Numerical Modelling* 2010; 23: 379-399.
4. Ferlet-Cavrois V., Paillet P., McMorrow D., Torres A., Gaillardin M., Melinger J.S. et al. Direct measurement of transient pulses induced by laser and heavy ion Irradiation in deca-nanometer devices. *IEEE Transactions On Nuclear Science* 2005; 52(6): 2104-2113.
5. Jacoboni C. and Lugli P. The Monte Carlo method for semiconductor device simulation. Springer: Wien-New York; 1989. 357 p.
6. Moglestue C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices. Springer; 1993. 334 p.
7. Borzdov A.V., Borzdov V.M., V'yurkov V.V. Monte Carlo simulation of hot electron transport in deep submicron SOI MOSFET. *Proceedings of SPIE* 2014; 9440: 944013-1–944013-7.
8. Borzdov A.V., Borzdov V.M., Dorozhkin N.N. Numerical simulation of electric characteristics of deep submicron SOI MOSFET. *Devices and Methods of Measurements* 2016; 7(2): 161-168.
9. Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B* 1983; 27(2): 985-1009.
10. Wang H., Liu X., Zhang Z.M. Absorption coefficients of crystalline silicon at wavelengths from 500 nm to 1000 nm. *International Journal of Thermophysics* 2013; 34: 213-225.
11. Johnston A.H. Charge generation and collection in p-n junctions excited with pulsed infrared lasers. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 1993; 40(6): 1694-1702.

FLUORESCENCE QUENCHING OF CERIUM NITRATE WITH GRAPHENE OXIDE

V.A. Tolkachev, A.P. Blokhin, V.A. Povedailo, D.L. Yakovlev
B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus
tolkachev@imaph.bas-net.by, lsfm@imaph.bas-net.by,
poved@ifanbel.bas-net.by, dly@ifanbel.bas-net.by

The fluorescence quenching of Ce^{3+} ions in an aqueous solution of cerium nitrate with colloidal graphene oxide (GO) was studied. By measuring the relative fluorescence intensities and the lifetimes of the excited states of these ions from the concentration of GO plates and using the Stern-Volmer equations, it was shown that electron excitation of Ce^{3+} is accompanied by static fluorescence quenching. The measured Stern–Volmer association constant of aquacomplexes of cerium with GO amounts to 24.7 l/g, which is significantly lower than the constants of cationic dyes of rhodamines and metal cations. The result is explained by the presence of negative charges on the surfaces of the interacting particles.

Keywords: cerium nitrate; graphene oxide; absorption spectra; fluorescence; quenching of fluorescence; Stern–Volmer equation.

Introduction

Graphene oxide (GO) is one of the most promising multi-functional nanomaterials. To the surface of GO nanoparticles and to the edges are bound oxygen-containing groups and many aromatic rings with condensed nuclei and a π-conjugated electron system. The presence of oxygen-containing groups gives the plates a negative charge in the solution and ensures the dispersion of GO in water and organic solvents. Currently, research is being conducted on the interaction of carbon nanoparticles with organic and inorganic compounds. The interaction of graphene oxide dispersed in water with positively charged particles (metal ions, cations of organic compounds) is most often studied. Aqueous solutions of trivalent cerium salts with anions that do not have absorption bands in the near ultraviolet region are of considerable interest for practical applications. Their fluorescence with a quantum yield reaching unity is used for the calibration of spectrofluorimeters and the fluorescence of fluorophores. Cerium usually resides in two stable oxidation states (+3 and +4) with the configurations [Xe] $4f^1$ and [Xe] $4f^0$, respectively. The high reduction potential of Ce (IV) makes it a very effective oxidizing agent compared to other cations [1], and for this reason, cerium salts, especially ammonium cerium (IV) nitrate, are widely used as a single-electron oxidizers. Recently, studies have been conducted on the use of cerium in biology and medicine [2]. CeO_2 was studied as a means for intracellular drug delivery and as a framework for the cultivation f stem cells in vitro. Studies are being carried out with cerium salts in order to thermally separate H_2O and CO_2 and to generate fuel. To increase the efficiency of interaction with negatively charged particles, the plate surface is sometimes passivated by groups with a positive charges. In this work, we studied the regularities of the effect of graphene oxide plates dispersed in water on the spectral-luminescent properties of trivalent cerium nitrate in order to clarify the nature of their interaction.

Experimental

Graphene oxide was synthesized from graphite using a modified Hammers method. A concentrated colloidal solution of GO plates in water was used to obtain the required concentrations by diluting it. Different amounts of GO were mixed with a solution of cerium nitrate crystalline hydrate ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) with a concentration of 7.8×10^{-5} M/l. The absorption spectra were recorded on a Varian Cary 500 spectrophotometer, and the fluorescence and fluorescence excitation spectra were recorded on a Solar SM 2203 spectrometer. The fluorescence kinetics were measured on a Horiba Jobin Yvon spectrofluorometer. The method of dynamic light scattering (DLS) is used to measure the size of the synthesized graphene oxide particles, which uses the relationship of the DLS and the speed of the translational Brownian motion of particles with a diffusion coefficient *D*. The hydrodynamic size *d* of monodisperse particles is calculated using the Stokes-Einstein equation:

$$d = kT/3\pi\eta D.$$

Here *k* is the Boltzmann constant, *η* is the viscosity of the solution, *T* is the temperature. In the study of non-spherical particles by the DLS method, d is the diameter of a spherical particle, which has the same translational diffusion rate as the GO particle. Graphene oxide production method produces a mixture of microplates of various sizes. To obtain the size distribution of graphene oxide nanoparticles in a suspension of the product in an aqueous solution, an appropriate processing of the autocorrelation function of the light intensity scattered at an angle of 90° was carried out. The maximum of the curve with a half-width of 32 to 54 nm corresponded to a size of about 42 nm (Fig. 1).

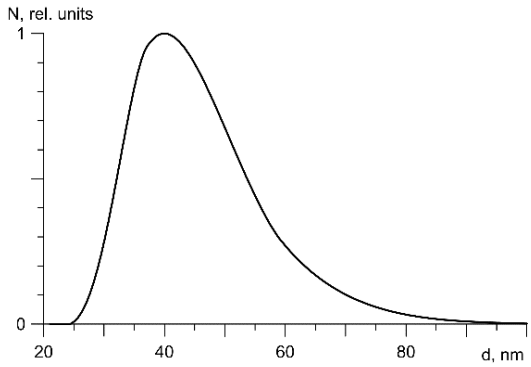


Fig.1. Graphene oxide particle size distribution

Results and discussion

In fig. 2 shown the spectrum of the optical density of GO dispersed in an aqueous solution obtained in the ultraviolet and visible regions.

As can be seen from the figure, there is a band maximum around 200 nm, which corresponds to the π-π* transitions of the C – C bond of aromatic rings, as well as a small shoulder in the spectrum at λ = 300 nm, corresponding to the n – π transitions of carbonyl C = O bonds that is consistent with known data indicating the formation of an GO. The absorption of light by the graphene oxide in the visible range of the spectrum is due to electronic transitions in sp^2–C clusters, the energy of which decreases with increasing their size. Insert in fig. 2 shows the dependence of the change in the optical density of the GO solution on the concentration of particles. The linearity of the dependence indicates the absence of aggregation of GO in this concentration range.

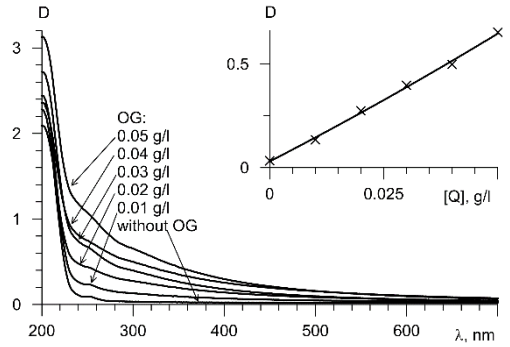


Fig. 2. Spectra of optical density of graphene oxide in a colloidal aqueous solution, depending on the concentration of GO, in the inset is the dependence of optical density solution at λ = 300 nm from the concentration of GO

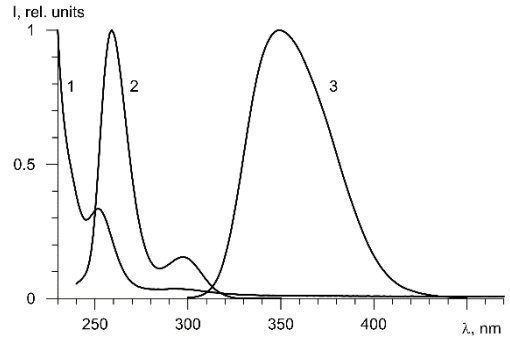


Fig. 3. The absorption spectra of an aqueous solution of cerium nitrate (1), excitation of fluorescence (2, λ_{reg} = 370 nm) and fluorescence (3, λ_{exc} = 260 nm) in this solution of Ce^{3+} ions

In fig. 3 shown the absorption spectra, fluorescence excitation and fluorescence of a solution of cerium nitrate in water. In the absorption spectrum, two bands are observed, the maxima of which correspond to the regions of 300 and 252 nm. The extinction value at the maximum of the last band is about 585 l/mol×cm. The fluorescence excitation spectrum does not coincide with the absorption spectrum, which indicates the dependence of the fluorescence quantum yield on the frequency of the exciting radiation and may be due to photoionization of Ce^{3+}. The maximum at the 252 nm of absorption spectrum of $Ce(NO_3)_3$ in water is shifted to the low-frequency region by ~ 2780 cm^{-1} in a buffer phosphate solution with pH = 7.0, while the extinction value is significantly reduced. The fluorescence spectra of cerium nitrate do not depend on the frequency of the excitation radiation (within 32200 - 40300 cm^{-1}) both in water and in the buffer solution; they coincide in shape and are a continuous band extending from 310 to 430 nm (fig. 4). Similar fluorescence spectra are also observed for other cerium salts ($Ce_2(SO_4)_3$, $CeCl_3$, Ce $(ClO_4)_3$) in aqueous solutions. This behavior is due to the manifestation of a predominantly ionic bond (with some covalent character) of lanthanoid complexes, which can easily undergo ligand exchange reactions. The results show that for different salts the same form of aquacomplex (aquaion) $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ participates in luminescence, where n is most likely equal to 9. The measured anisotropy value for the fluorescence band of cerium nitrate in glycerin with excitation wavelength 260 nm is zero, which indicates a significant orientational depolarization, which is apparently due to the high symmetry of the emitter.

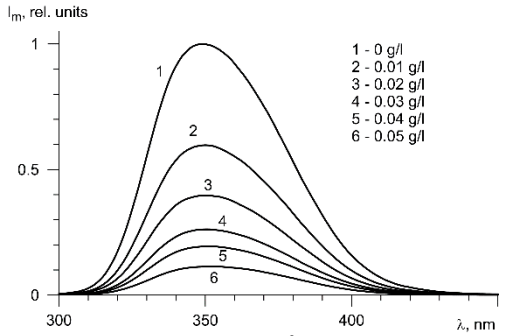


Fig. 4. Fluorescence spectra of Ce^{3+} ions in an aqueous solution of cerium nitrate with various GO additives corrected for the effect of the internal filter. d_{ex} = 5 mm and d_{em} = 10 mm

In fig. 4 shown the fluorescence spectra of aqueous solutions of cerium nitrate with various addition of GO. Due to the large overlap with absorption spectra, these spectra were corrected for the effect of the internal filter using the formula [3]

$$I = I_m \cdot 10^{\left(D_{ex}\frac{d_{ex}}{2} + D_{em}\frac{d_{em}}{2}\right)}, \quad (1)$$

where I and I_m are the calculated and measured fluorescence intensities, D_{ex} and D_{em} are the optical density at the excitation and fluorescence wavelengths, d_{ex} and d_{em} are the path length in the cell of excitation radiation and fluorescence. As can be seen, the maximum of the fluorescence spectrum of the cerium salt without the quencher additive is localized near λ = 349 nm, and with increasing GO concentration a slight shift of the band maximum to 351 nm is observed.

After taking into account the effect of the internal filter, the mechanisms for quenching fluorescence of cerium nitrate with graphene oxide can be dynamic, static, or mixed quenching. In the case of static quenching in the ground state, non-fluorescent supramolecules should be formed, including GO and $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$. In this case, the lifetime of excited aquaions that do not participate in complexation does not change, and for purely static quenching, the ratio $\tau_0/\tau = 1$ is performed, where τ_0 and τ are the lifetimes of the excited states $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$, respectively the absence and availability of an quencher. At the same time, as the GO concentration increases, the fluorescence intensity decreases. The observed decrease in the fluorescence

intensity of the fluorophore with an increase in the concentration of GO due to static quenching is described by the classic Stern-Volmer equation:

$$I_0/I = 1 + K_S[Q] \quad (2)$$

where I_0 and I are the fluorescence intensities in the absence and presence of the concentration quencher $[Q]$, K_S is the Stern-Folmer association constant. In the case of dynamic quenching, the molecules of the excited fluorophore and the quencher are contacted due to diffusion. As a result of contact, the fluorophore molecule returns nonradiatively to the ground state. Therefore, the average lifetime of the excited state of the fluorophore τ in this case decreases with increasing GO concentration, and the observed decrease in the fluorescence intensity is described by the Stern-Volmer equation of the form:

$$I_0/I = 1 + K_d[Q] \quad (3)$$

where K_d is the dynamic quenching constant. The main feature of the purely dynamic quenching is the proportionality of the decrease in the intensity and the fluorescence decay time, i.e. $I_0/I = \tau_0/\tau$. To distinguish extinguishing mechanisms, the dependence of the lifetime of the excited state of the fluorophore on the quencher concentration is most often used.

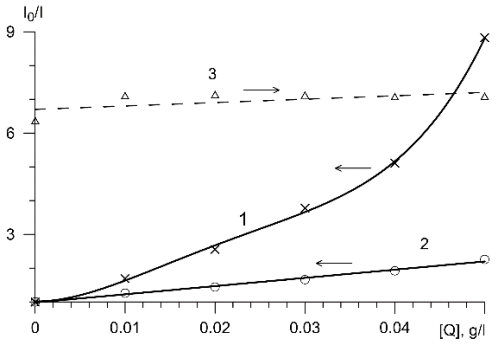


Fig. 5. Dependence of the intensity ratio (1 - without the effect of reabsorption, 2 - taking into account this effect) and the lifetimes of the excited states (3) $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ on the concentration of GO [Q] in water

In fig. 5 shown the dependences of the relative intensities I_0/I (uncorrected (1) and corrected taking into account reabsorption (2)), as well as τ_0/τ on the concentration of GO (3). As can be seen from the figure, due to the effect of the internal filter significantly increases the fluorescence intensity with significant GO weight additives. Due to the small magnitude of the shift of the fluorescence spectra with an increase in the GO concentration as intensity I in formulas (2) and (3), we used the corrected intensities at the maxima of the fluorescence bands, and not the quantum yields. The lifetime of the excited state of the aquaion $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ without a quencher is 33 ns, and with the addition of graphene oxide, the value of τ is constant and is ~ 37 ns. The fluorescence decay curves of the cerium salt within the quencher concentration of 0–0.05 g/l are well modeled by a two-exponential dependence with a short lived component of ~ 2.1 ns and the above long term with statistical weights of 5.5% and 94.5%, respectively, which may be due to the presence of another type of fluorescent centers.

The method of determining the frequency of the electron transition of a molecule from the diffuse absorption, fluorescence and fluorescence excitation spectra serves as a test of the homogeneity of the emitting centers [4]. To determine the position of the frequency of a purely electronic transition from the absorption spectrum and fluorescence excitation, it is more convenient to find the extremum of a function using the expression:

$$ln\frac{\sigma_a(\nu)}{\nu} - \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_a(\nu), \quad (4)$$

and on the emission spectrum, i.e. for transition from excited electronic states to the ground one, using the formula:

$$ln\frac{I(\nu)}{\nu^4} - \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_e(\nu). \quad (5)$$

Here $\sigma_a(\nu)$ is the absorption cross section and $I(\nu)$ is the fluorescence intensity from vibrationally thermalized states, ν is the light frequency, T is the solution temperature, k is the Boltzmann constant.

The extremes of the functions $\varphi_a(\nu)$ and $\varphi_e(\nu)$ are localized at the electron transition frequencies, i.e. at $\nu = \nu_0$. From the analysis of [4], it follows that in the presence of isomers, conformers and other chromophores with differing localization of extremes in the solution, the observed integral extremum is diffuse or even absent. In our case, such extremums are absent in the excitation spectra. In the fluorescence spectra of an aqueous solution of cerium-free nitrate, it is observed in the region of 32000 cm^{-1} (Fig. 6, a) and is represented only by a shoulder in the same area with such a quencher (Fig. 6, b). The result obtained correlates with the data on the inhomogeneity of the fluorescent centers obtained from the analysis of τ. It also indicates a large heterogeneity of absorbing chromophores.

From the analysis of fig. 6 it follows that in the range of GO concentrations of 0 – 0.05 g/l, the fluorescence quenching process is static due to the constant value τ_0/τ and the linear dependence I_0/I in the studied concentration range. From the slope of the approximated straight fig. 5 (dependence 2) the Stern – Volmer association constant K_s = 24.7 l/g was determined. It is much lower than the constants for cationic rhodamine dyes and metal cations. The result obtained can be explained by weak adsorption of the negatively charged GO surface of $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ aquaions.

One of the highly sensitive methods for detecting and controlling biochemical reactions has recently become spectroscopy with fluorescence anisotropy amplification by immobilizing the studied biological objects on the surface of nanoparticles [5]. The most effective amplifier turned out to be graphene oxide, which, having a unique flat 2D structure with sizes up to hundreds of nanometers, has a lower rotational mobility than spherical 0D-dimensional nanoparticles with the same surface areas. However, GO is a very strong quencher of the fluorescence of dye-labeled probe DNA on GO die to resonance energy transfer and electron transfer. A novel graphene oxide amplified fluorescence anisotropy assay by placing the specifically dye-labeled DNA on the surface of graphene oxide without substantial fluorescence quenching has recently been proposed to control biochemical reactions involving metal ions, single-strand DNA, adenosine and thrombin [6-8]. Model of restricted diffusion is suggested to describe reorientation of molecules partially immobilized on the surface

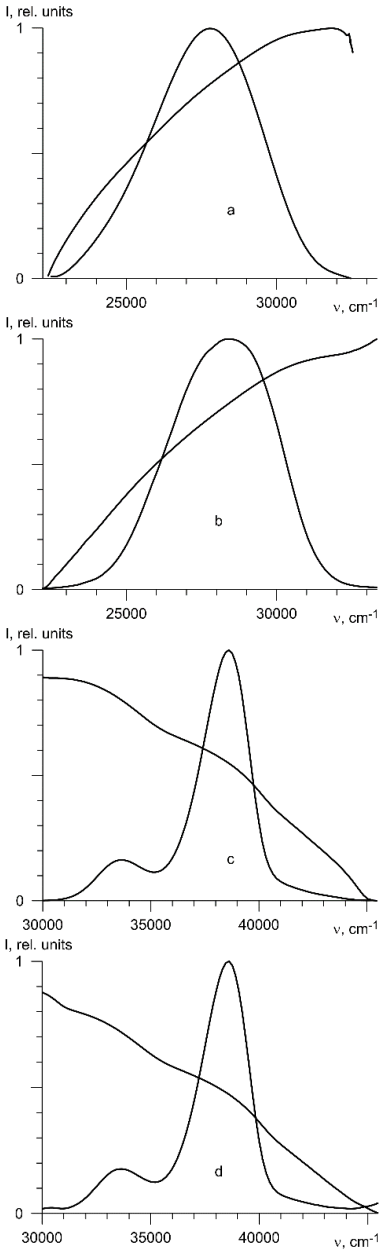


Fig. 6. Fluorescence spectra (a, b) and excitation (c, d) of Ce^{3+} ions in an aqueous solution of cerium nitrate without the addition of GO (a, c), with the addition of GO (b, d) and their corresponding $\varphi_s(\nu)$ functions

of graphene oxide. The orientational order parameters are calculated for molecules with internal rotations adsorbed on the graphene surface. The dependences of the fluorescence anisotropy on the rates of internal rotational diffusion and the orientation angles of the labeled molecules relative to the graphene plane are calculated. From a comparison of calculated kinetic dependencies for the free and associated with nanoparticles biomolecules, it was shown that a significant increase in anisotropy by immobilizing biomolecules to an graphene oxide can be expected if the order parameter is close to 1, i.e., if the diffusion of the attached part of the molecule relative to the graphene plane occurs in a narrow cone around the normal. It is also important that the orientation angles of the transition dipole moments would be close to the direction of the internal axis of rotation. Such conditions will be optimal for amplification of fluorescence anisotropy by immobilizing nanoparticles on the surface of graphene oxide and controlling biochemical reactions.

Conclusions

By measuring the relative fluorescence intensities and the lifetimes of the excited states of an aqueous solution of cerium nitrate versus the concentration of graphene oxide plates and using the Stern-Volmer equations, it has been shown that electronic excitation of salt causes static fluorescence quenching. The association constant is 24.7 l/g, which is significantly lower than the constants of cationic dyes of rhodamines and metal cations. To increase the efficiency of the interaction of carbon nanoparticles with organic and inorganic compounds the surface of the plates should be passivated by a charge opposite to the surface charge of the compound. A theoretical analysis of the method of fluorescence anisotropy amplification by immobilization of labeled biomolecules on the surface of graphene oxide nanoparticles, which is used to control biochemical reactions, has been carried out. Optimal conditions are found under which the differences in the anisotropy of fluorescence of free and nanoparticle-bound biomolecules are most pronounced.

Acknowledgments

The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project No. F18UKA-030).

References

1. Sridharan V., Menendez J.C. Cerium (IV) Ammonium Nitrate as a Catalyst in Organic Synthesis. *Chemical Reviews* 2010; 110(6): 3805-3849.
2. Xu C., Lin Y., Wang J., Wu L., Wei W., Qu X. Nanoceria-Triggered Synergetic Drug Release Based on CeO_2 - Capped Mesoporous Silica Host–Guest Interactions and Switchable Enzymatic Activity and Cellular Effects of CeO_2. *Advanced Healthcare Materials*. 2013; 2(12): 1591-1599.
3. Li S., Aphale A.N., Macwan I.G., Patra P.K., Gonzalez W.G., Leblanc J.R.M.. Graphene Oxide as a Quencher for Fluorescent Assay of Aminoacids, Peptides, and Proteins. *ACS Applied Materials Interfaces* 2012; 4(12): 7069-7075.
4. Tolkachev V.A. Determination of 0-0-transition frequencies from diffuse vibronic spectra. *Journal of Applied Spectroscopy.* 2017**;** 84(4): 668-673.
5. Perrier S., Guieu V, Cheovelon B, Ravelet C, Peyrin E. A panoply of fluorescence polarization/anisotropy signaling mechanisms for functional nucleic acid-based sensing platforms. *Analytical Chemistry* 2018; 90(7): 4236-4238.
6. Yu Y., Liu Y., Zhen S.J., Huang C.Z. A graphene oxide enhanced fluorescence anisotropy strategy for DNAzyme assay of metal ions. *Chemical Communication* 2013; 49(19): 1942-1944.
7. Xiao X., Li Y.F., Huang C. Z., Zhen S.J. A novel graphene oxide amplified fluorescence anisotropy assay with improved accuracy and sensitivity. *Chemical Communication* 2015; 51(89): 16080-16083.
8. Zhen S.J., Yu Y., Huang C.M. Graphene oxide amplified fluorescence anisotropy for label-free detection of potassium ion. *Analyst* 2015; (140): 353-357.

CHERENKOV RADIATION AND RELAXED OPTICS

P.P. Trokhimchuck
Lesya Ukrainka Eastern European National University,
13 Voly Ave., 43025 Lutsk, Ukraine, trope1650@gmail.com

Short review of basic peculiarities of Cherenkov radiation is represented. Influences of various types of irradiation on formation the Cherenkov radiation are discussed. Conditions of receiving Cherenkov radiation as phenomenon of Nonlinear Optics (multiphoton absorption in regime of saturation of excitation) are formulated. Three types of models are used for the representation of proper experimental data. Experimental data of receiving the cascade of volume laser-induced destruction in silicon carbide are analyzed. The role of shork processes, including Cherenkov radiation, and diffraction stratification of focused light in the formation experimental picture is observed. The modified Rayleygh model is used for the estimation the sizes and form of receiving nanovoids. Good agreements of modeling and experimental data were received.

Keywords: Cherenkov radiation; Nonlinear Optics; Relaxed Optics; Rayleygh model; shork processes; nanovoids; cascade processes; Bohrs Model; saturation of excitation.

Introduction

The problem of receiving and application of Cherenkov radiation is very interesting problem of Relaxed Optics [1-3].

Now Cherenkov radiation is received after transmission high-energy particles (electrons, ions, γ-quanta) through matter. Difference Cherenkov and slowing-down radiation is next. Cherenkov radiation has two stages [4-6]: first is polarization of matter, second – the radiation of this polarized matter.

Cherenkov radiation may be represented as shock electromagnetic process too [4-6].

Three types models may be used for the explanation this phenomenon.

First, classical Tamm-Frank concept is represented Cherenkov radiation as reaction of irradiated matter on shock excitation of matter [4, 6].

Niels and Aage Bohrs theory is based on theory of slowing-down of charged particles [5]. This concept may be represented as microscopic nature of Cherenkov radiation. But for high-energy particles each particle is polarized the matter in large volume. We have cone of excitation for each particle. Perpendicular to surface of this cone is corresponded to Cherenkov angle. Number of cones is equaled the number of particles projectile. In this case we have fracturing the energy of each charge particle projectile.

But other way of receiving Cherenkov radiation may be realized. It is optical method [3]. After irradiation the matter in the range of light transmission of matter by femtosecond laser irradiation we must have multiphotonic polarization of matter in the regime of saturation the excitation. In this case for irradiation of laser mode TEM_{oo} we have only one cone. One cone may be received foe the focused radiation too. But for regime of focusing we can have diffraction stratification of radiation and cascade of Cherenkov radiators. Thus, we can create radiators in self-absorption range in volume of irradiated matter. It may be used for the local change of properties of irradiated matter in volume.

The change of physical properties of irradiated matter in conical sections for optical case is simple to high-energy particles irradiation. But in this case, we have lesser radiation damages. For modeling these processes may be used the kinetic method for the estimations of proper mechanisms of multiphotonic light scattering. Roughly speaking we have spectrum of various nonlinear optical phenomena. Therefore, spectrum of this radiation must be continuous as for other cases the receiving of Cherenkov radiation.

This radiation may be source of creation Relaxed Optical processes in volume of irradiated matter.

Basic results and discussions

Experimental data, which are validated the optical generation of Cherenkov radiation and its using the further destruction of irradiated matter were received by Okada group for 4H-SiC [7, 8].

In [7, 8] for minituarization of receiving structures of crystals 4H-SiC were irradiated by pulses of femtosecond laser (duration of pulses 130 fs, wavelength 800 nm, frequency of pulses 1 kHz, density of energy 200-300 nJ/pulse) with help microscope [7]. Femtosecond laser pulses were irradiated along the lines inside 4H-SiC single crystals at a depth of 30 μm by moving the sample at a scan speed of 10 μm/s. The laser beam was irradiated at a right angle to the (0001) surface of the crystal. The irradiated lines were almost parallel to the $\left[1\,\bar{1}00\right]$ direction.

Bright-field TEM image of the cross section of a line written with the pulse energy of 300 nJ/pulse is shown on Fig. 1 [7].

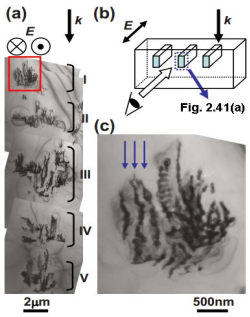


Fig. 1. (a) Bright-field TEM image of the cross section of a line written with a pulse energy of 300 nJ/pulse. (b) Schematic illustration of a geometric relationship between the irradiated line and the cross-sectional micrograph. (c) Magnified image of a rectangular area in (a). Laser-modified layers with a spacing of 150 nm are indicated by arrows [7]

Bright-field TEM image of a portion of the cross section of a line written with a pulse energy of 200 nJ/pulse is represented in Fig. 2 [8].

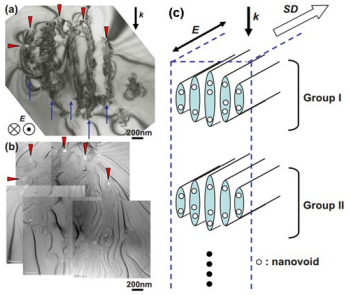


Fig. 2. (a) Bright-field TEM image of a portion of the cross section of a line written with a pulse energy of 200 nJ/pulse. (b) Zero-loss image of a same area as in (a) with nanovoids appearing as bright areas. Correspondence with (a) is found by noting the arrowheads in both micrographs. (c) Schematic illustrations of the microstructure of a laser modified line. Light-propagation direction (*k*), electric field (*E*), and scan direction (SD) are shown. Only two groups (groups I and II) of the laser-modified microstructure are drawn [8].

In contrast to the formation of surface periodical structures three-dimensional periodic structures were obtained in this case. Sectional area of these structures was ~ 22 μm, the depth of ~ 50 μm. As seen from Fig. 1(a) we have five stages disordered regions, which are located at a distance from 2 to 4 μm apart vertically [7]. Branches themselves in this case have a thickness from 150 to 300 nm. In this case there are lines in the irradiated nanocavity spherical diameter of from 10 nm to 20 nm. In this case irradiated structures have crystallographic symmetry of the initial structure.

The explanation basic peculiarities of these data according to [2, 3] may be next.

The creation of cascade the volume destruction (Fig. 1(a)) may be represented as result of diffraction stratification [3]. The estimation of sizes the cascade of volume destructions maybe explains in next way. The sizes (diameters) of proper stages d_{nir} of cascade are proportionally to corresponding diffraction diameters (diameter of proper diffraction circle) d_{ndif}:

$$d_{nir} = kd_{ndif}, \quad (1)$$

where k is the proportionality constant.

The diffraction diameters d_{ndif} may be determined with help condition of diffraction-pattern lobes (modified Rayleygh ratio):

$$d_{ndif} = n\lambda. \quad (2)$$

The estimations of diffraction diameters d_{ndif} for λ = 800 nm are represented in Table 1 [3].

Table 1. The estimations of diffraction diameters

n	1	2	3	4	5
d_{ndif}, nm	800	1600	2400	3200	4000

The data of Table 1 for *n* = 1, 2, 3 allow to explain of sizes the first three stages of cascade the volume destruction (Fig. 1 (a)). For this case coefficient *k* ~ 2. But for stages 4 and 5 of Fig. 1 (c) our estimations k_4 ~ 1.2 and k_5 = 1. Various values of coefficients k_i are explained of various conditions of optical breakdown and creation proper phase transformations.

The distance between diffraction spots and proper «moving» foci may be determined with help next formula:

$$l_{nf} = \frac{d_{ndif}}{2\tan\varphi/2}. \quad (3)$$

These distances for φ_1 = 20° and φ_2 = 30° are represented in Table 2 [3].

Table 2. The distance between diffraction spots and proper «moving» foci

n	1	2	3	4	5
l_{nf}, nm; φ_1 = 20°	2269	4538	6807	9076	11345
l_{nf}, nm; φ_2 = 30°	1493	2985	4478	5970	7463

Qualitative explanation of development of cascade the destructions may be next. The focus of each diffraction zone (spot) is the founder proper shock optical breakdown. But foci with more high number may placed in the “zone” of influence of previous foci. Therefore, only first stage of Fig. 1 (c) is represented pure shock mechanism (Mach cone). Mach cones are characterized the second and third stages of Fig. 1 (c). But its maximums are displaced from center. It may be result if interaction second and third shock waves with previous shock waves: first – for second wave and first and second for third wave. The chock mechanism of destruction certifies a linear direction of optical breakdown. This direction is parallel to direction of shock wave and radiated spectrum is continuum as for Cherenkov radiation and as for observed laser-induced filaments in water and air [9]. Thus, basic creator of optical breakdown traces is secondary Cherenkov radiation and shock waves. This radiation is absorbed more effectively as laser radiation and therefore the creation of optical breakdown traces is more effectively as for beginning laser radiation. Cherenkov radiation is laid in self-absorption range of 4H-SiC, but 800 nm radiation – in intrinsic range. For the testing of this hypothesis we must measure the spectrum of secondary radiation.

The cone character the one knot of Fig. 1(c) may be represented as frozen pattern of Cherenkov radiation with optical pumping [3]. The angle 2θ at the pick of Fig 1(c) is corresponded to the Cherenkov angle or angle of Mach cone [3]. According to these data next conclusion may be made: the creation of cascade of destructions is connected of the shock ionization and this effect is analogous to microscopic mechanism of Cherenkov radiation [3]. But this angle is smaller or equaled of Cherenkov angle which is determined as

$$\cos\theta_{ch} = \frac{1}{n}, \quad (4)$$

where n – refractive index. For 4H-SiC n = 2.77 [3] θ_{ch} = 69°. In Bohrs theories Cherenkov angle is determined as angle between direction of particle moving and perpendicular to hyperboloid of electromagnetic excitation of matter. In this case the next correlation is true:

$$\theta_{ch} + \alpha_{ex} = 90°, \quad (5)$$

where α_{ex} is half angle of hyperboloid for Bohrs case or half angle of focusing light in matter.

Formula (5) may be used for the determination Cherenkov angle with help of α_{ex} and for the determenatiion θ_{ch} with help α_{ex}.

Smaller value of angle θ in Fig. 1 (c) maybe explains of two ways: 1) on the basis of nonlinear defo-

cusing of initial radiation and 2) increasing of Cherenkov angle for nonlinear regime of irradiation («optical pumping» of Bohrs hyperboloid, which may be transformed to other cone for optical case) [3, 5].

Influence of geometry of irradiation on Cherenkov radiation was researched in [6]. This question was represented from polarized point of view.

The microscopic nature of Cherenkov radiation may be explained on the basis Bohrs theory and cascade theory of excitation of proper scattering centers in the regime saturation of excitation (Nonlinear and Relaxed optical processes [1-3]. In this case we can represent microscopic nature of Cherenkov irradiation with physical-chemical point of view.

Now we estimate the basic energy characteristics of experimental data, where are represented in Fig. 1 (a) [3]. Let each stage of cascade has ~200 nanotubes with sizes – d_{nt} =20 nm in diameter and with length l_{nt} = 500 nm. General number of these nanotubes is N_{1snt} ~ 1000. Its summary volume has value:

$$V_{lsnt} = N_{lsnt}\frac{\pi d_{nt}^2}{4} l_{nt} = 0.63\mu m^3 . \qquad (6)$$

The average atom density of 4H-SiC may be determined with help next formula:

$$N_a = \frac{\rho N_A}{A} \qquad (7)$$

where ρ – density of semiconductor, N_A – Avogadro number, A – a weight of one gram-atom. For 4H-SiC $N_{aSiC} = 2.4\cdot10^{22}$ cm^{-3}.

Number of atoms in summary volumes of nanotubes is equalled:

$$N_{asnt} = N_{aSiC}V_{lsnt} = 1.51\cdot10^{10}. \qquad (8)$$

Energy, which is necessary for the optical breakdown our nanotubes may be determined in next way. Zeitz threshold energy for 4H-SiC is equaled E_{Zth} ~ 25 eV [3]. Let this value is corresponded to energy of optical breakdown. Therefore, summary energy E_{lob} is equaled:

$$E_{lob} = N_{asnt} \cdot E_{zth} = 30.2 \text{ nJ}. \qquad (9)$$

This value is equaled of 10 % from pulse energy. In this case we have more high efficiency of transformation initial radiation to «irreversible» part of Cherenkov radiation as in classic case [3-6].

Nanovoids may be represented as results of the laser-induced laser-induce breakdown and creation of cavitation bubbles [2, 3] too. The light pressure may be determined with help of next formula [2, 3]:

$$p_0 = \frac{E_{ir}}{\tau_i c S}, \qquad (10)$$

where E_{ir} – energy of irradiation, τ_i – pulse duration, S – area of irradiation zone, c – speed of light.

For the estimations of maximal radius of nanovoids we must use modified Rayleygh formula [2, 3]:

$$R_{max} = \frac{2R}{0.915r}\sqrt{\frac{E_{ir}}{\pi\tau_i cE}} \qquad (11)$$

where R – radius of nanotube, r – radius of irradiated zone.

If we substitute r = 250 nm, R = 10 nm, E = 600 GPa [2, 3], E_{ir} = 130 nJ, τ_i = 130 ps, $c = 3\cdot10^8$ m/s, then have R_{max} =11 nm.

The ellipticity of nanovoids may be determined with help formula [3]:

$$\alpha = \frac{\vartheta_{ts}}{\vartheta_{ls}} = \sqrt{\frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)}} = \frac{R_{max\,l}}{R_{max\,t}} = 0.33, \qquad (12)$$

where ϑ_{ts} – transversal speed of sound; ϑ_{ls} – longitudinal speed of sound; R_{maxl} – maximal longitudinal radius of nanovoid; R_{maxt} – maximal transversal radius of nanovoid; ν – Poisson ratio.

In this case we represented 4H-SiC as isotropic plastic body. For real picture we must represent hexagonal structure. But for the qualitative explanation of experimental data of Fig. 1 this modified Rayleygh model allow explaining and estimating the sizes and forms of receiving nanovoids.

Thus, we give answer on basic peculiarities of experimental data of Fig. 1 and Fig. 3 and represented models are explained the basic volume processes and phenomena of Relaxed Optics in 4H-SiC.

These processes must be used for the creation of optical fibers lines of communication.

Conclusions

Basic peculiarities of modeling the Cherenkov radiation are analyzed. We show that ultrashort pulse laser irradiation may be source of Cherenkov radiation.

The role of Cherenkov radiation in generation of cascade volume destructions in 4H-SiC is observed.

References

1. Trokhimchuck P.P. Relaxed Optics: Realities and Perspectives. Saarbrukken: Lambert Academic Press; 2016. 250 p.
2. Trokhimchuck P.P. Some Problems of Modeling the Volume Processes of Relaxed Optics. *Int. J. Adv. Res. Phys. Sc. (IJARPS)* 2018; 5(11): 1-14.
3. Trokhimchuck P.P. Problems of modeling the phase transformations in Nonlinear and Relaxed Optics (review). *Int. J. Eng. Res. @ Developm. (IJERD)* 2018; 14(2): 48-61.
4. Frank I.M. Cherenkov Radiation. Theoretical Aspects. Moscow: Nauka; 1988. 286 p. (In Russian).
5. Bohr N. The passage of charged particles through matter. Moscow: IL; 1950. 148 p. (In Russian).
6. Konkov A.S. Characteristics of polarized radiation the charged particles and magnetic moments. Ph. D. Thesis. Tomsk: Polytechnical university; 2015. 134 p. (In Russian).
7. Okada T., Tomita T., Matsuo S., Hashimoto S., Ishida Y., Kiyama S. et al. Formation of periodic strain layers associated with nanovoids inside a silicon carbide single crystal induced by femtosecond laser irradiation. *J. Appl. Phys.* 2009; 106(5): 054307 (5 p.).
8. Okada T., Tomita T., Matsuo S., Hashimoto S., Rashino R., Ito T. et al. Formation of nanovoids in femtosecond laser irradiated single crystal silicon carbide. *Material Science Forum*. 2012; 725: 19-22.
9. Self-Focusing: Past and Present. Springer Series: Topics in Applied Physics. Eds. R.W. Boyd, S.G. Lukishova, Y.-R. Shen. NY: Springer Verlag, 2009; 114. 605 p.

SURFACE EROSION OF MULTILAYER CrN/a-Si_3N_4 FILMS UNDER HE IONS IMPLANTATION

Vladimir Uglov[1)], Grégory Abadias[2)], Sergey Zlotski[1)],
Alexander Malashevich[1)], Igor Saladukhin[1)], Maryna Barkouskay[3)]
[1)]*Belarusian State University, 220030 Minsk, 4 Nezavisimosti Ave., Belarus, uglov@bsu.by*
[2)]*Institut Pprime, Université de Poitiers, Dpt. Physique et Mécanique des Matériaux, F86962, Chasseneuil-Futuroscope cedex, France, Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr*
[3)]*Belarusian State Technical University, 267 Moskovskaya Str., 224033 Brest, Belarus, mbarkovskay@mail.ru*

The effect of He ions implantation on surface erosion in multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films was studied using scanning electron and atomic force microscopy. The CrN/*a*-Si_3N_4 multilayer films with deferent thickness of CrN and Si_3N_4 layers on a Si (100) substrate were grown via magnetron sputtering. These multilayer films were implanted with 40 keV He^{2+} ions with doses of (3-11)·10^{17} cm^{-2}. AFM studies of the surface of implanted films showed the formation of open blisters consisting of two levels. Low surface erosion in multilayer films with a thickness of the amorphous layer exceeding crystalline was found in comparison with mononitride CrN films. Studies have shown the promising use of crystalline/amorphous boundaries to increase the resistance of materials to radiation erosion.

Keywords: radiation tolerant materials; blistering; nanocrystalline CrN/amorphous Si_3N_4.

Introduction

Increasing the intrinsic security and the performance of next-generation nuclear plants is a key issue for the development and public acceptance of nuclear energy. One of the conditions to achieve this goal is the elaboration of advanced materials tolerant to a high irradiation dose and to gas accumulation (He and/or H transmutation products) at high temperature [1].

Much attention is being paid to the study of materials with multiple interfaces (grain and phase boundaries), which act as defect absorbers that reduce the effects of radiation damage, and as traps for implanted gases such as helium [2]. A large number of grain and phase boundaries can be achieved by the forming of nanostructured materials such as multilayers. Among them, Me (metallic) and MeN (metal nitride) multilayer systems with different interface structures (bcc/fcc, fcc/fcc and bcc/bcc) have attracted much attention over the past few years [3]. Thus, the increased radiation resistance of Cu/Nb, Cu/V, Cu/Cu–Zr, V/Ag, Ag/Ni metallic multilayer systems was shown in [4-8].

In addition to multilayer films having a crystalline/crystalline structure, multilayer films with a crystalline/amorphous structure are of great practical interest. Besides immiscibility between constitutive elements, a high strength of the multilayer structure is essential to prevent slip and swelling in a radiation environment [8]. Recent findings have unambiguously revealed that crystalline/amorphous nanostructured multilayers exhibit a high radiation tolerance, due to their unique properties of crystalline/amorphous interfaces and amorphous nanolayers associated with excellent defects absorption capability. A maximum radiation resistance of the films is typically obtained at layer thicknesses of 2-5 nm, i.e. at a high density of interphase boundaries [7-8].

The formation of blisters (defects on the surface of materials with bubble form) He ions irradiation is a process leading to the changes in the surface physicochemical properties and loss of the structural integrity of the material [9-10]. Blisters are formed due to the nucleation and growth of gas-vacancy clusters. The introduction of He into the film often leads to an increase in compressive stresses. The subsequent relaxation of stresses can lead to stratification (crack formation) in the film, which leads to the formation of a blister or exfoliation (exfoliation of the film material without visible deformation of the surface layer) of the film [11-12]. The presence of additional effluents in multilayer nanostructured films can significantly affect the nucleation and growth of gas-vacancy clusters, leading to the formation of blisters.

The aim of the work was to study the surface erosion of the multilayer CrN/Si_3N_4 films after irradiation by He^{2+} ions with energy of 30 keV and doses up to 1.1·10^{18} cm^{-2}.

Materials and methods

Multilayer CrN/Si_3N_4 films were grown by reactive magnetron sputtering in a high vacuum chamber (base pressure < 10^{-5} Pa) equipped with three confocal targets configuration and a cryogenic pump (max. 500 l/s). Films were deposited on Si substrates covered with 10 nm thick thermally grown SiO_2 layer. A constant bias voltage of -60 V was applied to the substrate during deposition.

Water-cooled, 7.62-cm-diameter Cr (99.95 % purity) and Si_3N_4 (99.99 % purity) targets, located at 18 cm from the substrate holder, were used under Ar+N_2 plasma discharges at constant power mode. The Cr target was operated in magnetically unbalanced configuration using a DC power supply, while a RF power supply was used for the Si_3N_4 target in balanced mode. The total working pressure was 0.21 Pa, as measured using a Baratron capacitance gauge.

Multilayer CrN/Si_3N_4 films with the thickness of CrN and Si_3N_4 elementary layers of 2 and 5 nm (the number of bilayers 43), 5 and 5 nm (the number of bilayers 30), 5 and 10 nm (the number of bilayers 20) were formed at 500°C.

Ion implantation of the multilayer and CrN films was carried out using 40 keV He^{2+} ions at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics at a fluence of 3×10^{17} cm^2 to 1.1×10^{18} cm^{-2}.

The morphology of the films surface was studied by the method of scanning electron microscopy (SEM) on plan-view specimens using a JEOL JSM-7500F Field

Emission Scanning Electron Microscope (SEM) and by the method of atomic-force microscopy (AFM) using scanning probe microscope Solver P47Pro.

All specimens were analyzed using a JEOL JEM 2100 LaB6 transmission electron microscope operating at 200 kV and equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS).

Results

XRD studies of the films showed that cubic CrN is formed with a preferential orientation (200). The position of the CrN (200) diffraction peak for multilayer films is shifted relative to the CrN mononitride peak towards smaller angles, which indicates an increased value of the CrN lattice parameter (increase in compressive stresses). It was found, that films with a small thickness of the CrN crystal layer (2 nm) have the highest lattice parameter (high compressive stresses).

The XRD spectra shows a significant broadening of the diffraction peak (200) in multilayer films. This is due to a decrease in the size of the ZrN crystal layer from 5 to 2 nm, which limits the growth of ZrN grains (Fig. 1). The diffraction peaks of Si_3N_4 were not observed in multilayer CrN/Si_3N_4 films, this shows that the Si_3N_4 phase is amorphous.

In order to estimate microstructural features of CrN/Si_3N_4 multilayer films a microscopic examination of its cross - sections were carried out. TEM investigations of the as-deposited multilayer CrN/Si_3N_4 (5 nm/5 nm) system have shown that the film consisting of the alternating layers of nanocrystalline CrN and amorphous Si_3N_4 is formed as shown in Figure 1.

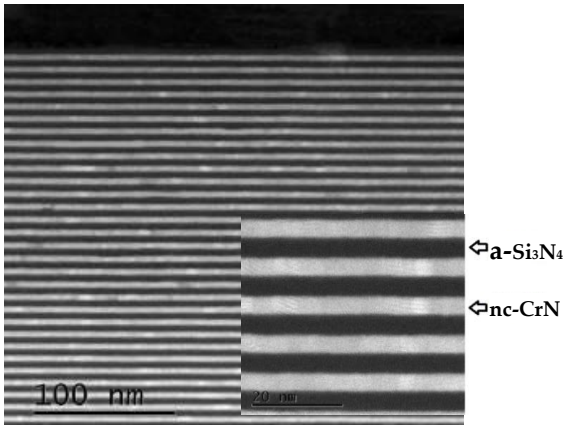


Fig. 1. TEM micrograph of multilayer CrN/a-Si3N4 (5 nm/5 nm) film. HRTEM micrograph of this film is shown in the insert

CrN layers have a polycrystalline microstructure, while Si_3N_4 layers showed no crystalline appearance. Columnar structure extends through the multilayers. The thickness of the layers, according to the TEM data, was 4.7 (CrN) and 4.8 nm (Si_3N_4). Thus, the as-deposited CrN/Si_3N_4 multilayer films are alternating layers of nanocrystalline CrN and amorphous Si_3N_4.

SEM data of the CrN mononitride films irradiated with 40 keV He^{2+} ions in the dose range from 3×10^{17} to 1.1×10^{18} cm^{-2} made it possible to experimentally estimate the critical dose of blister formation (i.e., the dose at which the radiation erosion of surface begins) of 6×10^{17} cm^{-2}. Opened blisters are on the surface of irradiated CrN, as well as a small number of closed ones. The diameter of the blisters varies in the range from 2 to 10 microns.

On the border of large blisters visible craters (opened blisters) of small diameter of about 1.2 microns. An increase in the radiation dose to 1.1×10^{18} cm^{-2} leads to an increase in the number of blisters per surface unit (Fig. 2). The large blisters have small opened blisters with a diameter of 1.2 μm on their border, as well as closer to the center (Fig. 2. Inset).

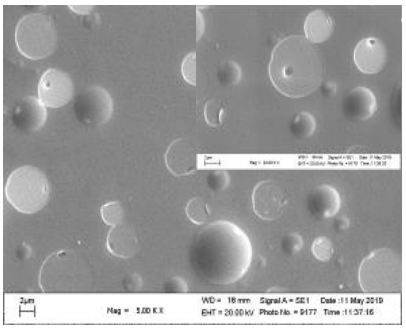


Fig. 2. SEM image of the surface of monolayer CrN films irradiated with He^{2+} ions (40 keV, dose - 1.1×10^{18} cm^{-2})

According to AFM data, two-layer blisters on the CrN surface after irradiation with 40 keV He^{2+} ions are formed. The depth of a large blister located near the surface is about 75 nm, and a small one is 120-150 nm. The diameter of the small blister is 1.2 microns. The total depth of blisters is 195-225 nm and is close to R_p (181 nm) calculated by SRIM program.

In order to evaluate the radiation resistance of the CrN films, the erosion of its surface (the ratio of the area occupied by blisters to the surface area of the film) was calculated (Fig. 3).

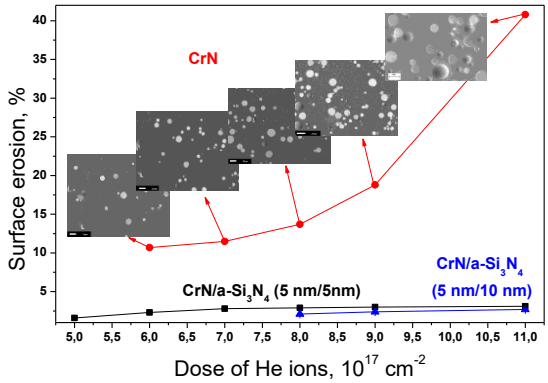
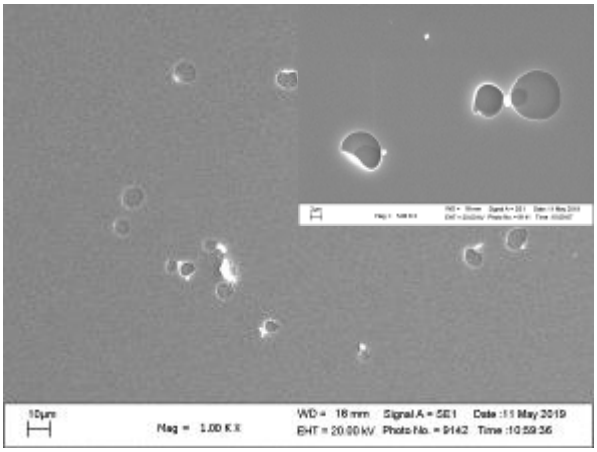


Fig. 3. The dependence of surface erosion on the dose of implantation with He ions (40 keV) of mononitride and multilayer films. Inset SEM micrographs of the surface of the CrN film implanted with He ions with different doses

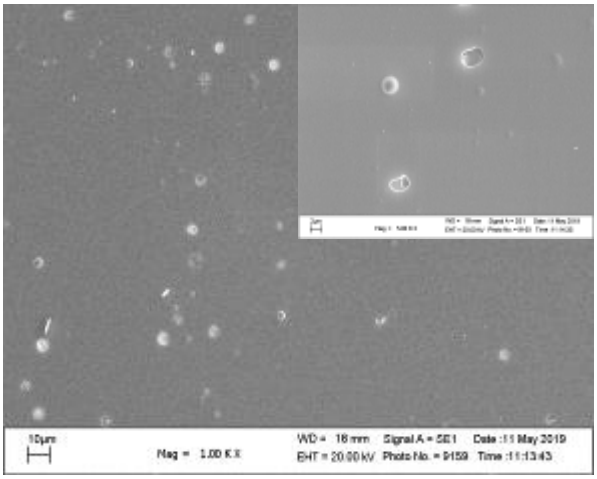
Figure 3 shows that increasing the dose of He implantation from 6×10^{17} to 1.1×10^{18} cm^{-2}, the surface erosion increases from 10.7 to 40.1%.

To study the effect of crystalline/amorphous boundaries on the blister formation, implantation of 40 keV He^{2+} ions into multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films was carried out. SEM studies of the films surface showed no blistering or exfoliation after implantation with He ions and dose less 5×10^{17} cm^{-2}. Blister formation was

found at the dose of 5×10^{17} cm^{-2} for a multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 film (5 nm / 5 nm) (Figure 4 *a*). Only opened blisters with a diameter of 7-10 microns are visible on the surface (Figure 6 *a*. Insert). Blisters have an elongated, elliptical shape. Surface erosion is small compared to CrN mononitride and is equal to 1.6% (Fig. 3). An increase in the dose to 1.1×10^{18} cm^{-2} leads to an increase in surface erosion to 3.1%



a



b

Fig. 4. SEM image of: *a* - multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 (5 nm/5 nm) *b* - multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 (5 nm/10 nm) films after 40 keV He^{2+} implantation with doses of and 1.1×10^{18} cm^{-2}

As in the case of the CrN film in this multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 (5 nm/5 nm) film, the blisters have a two-level structure (Figures 4 *a*). The size of the upper part of the blister is 14 μm (ellipsoid blister) and a depth is 260 nm and the bottom one with a diameter of 7.5 μm and a depth of 90 nm.

SEM studies of He^{2+} ions implanted with multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films (5 nm/10 nm) revealed an increased critical dose of blister formation up to 8×10^{17} cm^{-2} (Figure 4 *b*). The blister diameter is 4-7 μm and the surface erosion is 2.1% (Fig. 3). A small amount of closed blisters with a diameter of 1.5-1.7 microns is also present on the surface. The surface erosion slightly increases and reaches 2.7% with a dose of 1.1×10^{18} cm^{-2}. The blister structure is similar to the structure of multilayer CrN/Si_3N_4 film (5 nm / 5 nm): the upper part is 180 nm deep and 4 μm in diameter and the lower part is 95 nm deep and 3.2 μm in diameter.

SEM and AFM studies have shown that a critical dose of blister formation exceeds 1.1×10^{18} cm^{-2} for the multilayer CrN /*a*-Si_3N_4 system (2 nm / 5 nm).

Discussion

The features of blister formation in mononitride CrN and multilayer CrN/Si_3N_4 films implanted with He^{2+} ions (40 keV) at doses up to 1.1×10^{18} cm^{-2} were investigated. It was found, that multilayer films in which the thickness of the amorphous layer exceeds crystalline layer have a higher critical dose of blister formation than mononitride CrN. Surface radiation erosion of the multilayer films is significantly lower than mononitride CrN. The growth of surface erosion of monolayer CrN films was observed with increasing doses of implantation, while surface erosion slightly increased in multilayer films.

Blisters formation in mononitride films is described on the basis of the mechanism of inter-bubble fracture [13], which occurs due to the high overpressure in pores located at depths close to R_p. In accordance with this mechanism, helium-vacancy complexes are formed during He implantation, which are combined into bubbles. At some critical dose and at a depth close to R_p, the bubbles can have enough pressure to coalesce by breaking the film and creating an internal crack. The resulting tensile stress created in the crack region will be directed perpendicular to the crack plane, and, therefore, will tend to expand this plane. If the excess bubble pressures in the bubble layers adjacent to the crack falls well higher these pressures (in the crack), then it seems possible for the difference to be great enough for each individual bubble to break into the crack - in essence each bubble will act as a “microblister”. The overall result will be a wider crack. The process could repeat itself and involve several layers of bubbles. The process would stop when the pressure difference between the gas in the crack and the gas in the bubbles adjacent to the crack was insufficient to allow the microblisters to form. While this process of “unzipping” layers of bubbles is proceeding the pressure in the crack could be sufficient to start deforming the layer of material above the crack to give the final blister cross-section. High pressure in the blister leads to the destruction of blister cup and the formation of cracks in the cup (for plastic materials) or tearing off the cup (for fragile materials).

In our case, the density of blisters in CrN and multilayer films is small, this causes a high pressure in the blister, leading to the destruction of its cups. In mononitride films, an increase in the dose leads to the growth of helium bubbles number and an increase in the surface erosion of the film. The mechanism of blister formation of multilayer films is different due to the presence of amorphous layers. In this case, the formation of blisters occurs due to the fusion of gas bubbles in the amorphous layer. Since the amorphous layers are strong sinks of radiation defects, this does not lead to the formation of bubbles in the CrN crystal layer. Helium-vacancy complexes and their clusters diffuse into amorphous layers and dissolve into them to form gel bubbles. This leads to the swelling of the multilayer film without surface erosion. When the critical concentration of He in the amorphous layers is

reached, helium bubbles combine to form other bubbles with a pressure sufficient to deform the upper layer. The high radiation resistance of the multilayer CrN/a-Si_3N_4 film (2 nm/5 nm) is associated with a large number of amorphous layers separated by a thin crystalline layer that prevents diffusion of helium-vacancy complexes from neighboring amorphous layers.

Thus, multilayer films with a thickness of the amorphous layer exceeding the crystalline layer have an increased resistance to radiation erosion. SEM and AFM studies of mononitride CrN films revealed the formation of two-level blisters. The formation of the bottom blister corresponds to the theory of interbubble fracture. The blister crater depth is close to R_p. Apparently, blister growth process leads to a film rupture and the formation of a crack near the surface (depth - 75 nm) leading to exfoliation of the film (a significant increase in the area of the blister). This leads to the formation of a large blister. In multilayer films, blistering occurs through the exfoliation mechanism, since blister is formed in the amorphous layer. Therefore, blisters of large diameter (3-7 microns) are formed. The formation of the bottom blisters, apparently, is due to repeated exfoliation.

Conclusions

Multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films were formed by reactive magnetron sputtering. The films are alternating crystalline CrN and amorphous Si_3N_4 layers.

It was shown, that multilayer CrN/a-Si_3N_4 films are less sensitive to surface erosion compared to the CrN film.

Multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films (2 nm/5 nm) have a higher critical dose of blister formation (1.1×10^{18} cm^{-2}) compared to mononitride CrN (6×10^{17} cm^{-2}).

The specific features of blister formation in mononitride CrN and multilayer CrN/*a*-Si_3N_4 films implanted with He ions are revealed. They consist in the formation of blisters in mononitrides according to the interbubble fracture mechanism, and the exfoliation mechanism with bubble fusion in amorphous layers in multilayer films.

References

1. Yvon P., Le Flem M., Cabet C., Seran J.L. Structural materials for next generation nuclear systems: challenges and the path forward. *Nucl. Eng. Des*. 2015; 294: 161–169.
2. Ackland G. Controlling radiation damage. *Science* 2010; 327: 1587–1588.
3. Beyerlein I.J., Demkowicz M.J., Misra A., Uberuaga B.P. Defect-interface interactions. *Prog. Mat. Sc.* 2015; 74: 125–210.
4. Li N., Mara N.A., Wang Y.Q., Nastasi M., Misra A. Compressive flow behavior of Cu thin films and Cu/Nb multilayers containing nanometerscale helium bubbles. *Scripta Mater.* 2011; 64: 974–977.
5. Fu E.G., Swadener J., Misra G.A., Shao L., Wang H., Zhang X. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites. *J. Nucl. Mater*. 2009; 685: 629–632.
6. Zhang J. Y., Wang Y.Q, Liang X.Q., Zeng F.L., Liu G., Sun J. Size-dependent He-irradiated tolerance and plastic deformation of crystalline/amorphous Cu/Cu–Zr nanolaminates. *Acta Mater.* 2015; 92: 140–151.
7. Wei Q.M., Li N., Mara N., Nastasi M., Misra A. Suppression of irradiation hardening in nanoscale V/Ag multilayers. *Acta Mater.* 2011; 59: 6331–6340.
8. Yu K.Y., Liu Y., Fu E.G., Wang Y.Q., Myers M.T., Wang H., Shao L., Zhang X. *J. Nucl. Mater.* 2013; 440: 310–318.
9. Zhang Y., Wang Y.Q., Liang X.Q., Zeng F.L., Liu G., Sun J. *Acta Mater.* 2015; 92: 140.
10. Nastasi Li M., Misra A. Helium bubbles enhance strength and ductility in small-volume Al-4Cu alloys *Int. J. Plast.* 2012; 1: 32–33.
11. Liu Z.J., Jiang N., Shen Y.G., Li X.N. Stress-induced surface damages in Ti-Si-N films grown by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2008; 516: 7609–7614.
12. He M.Y., Evans A.G., Hutchinson J.W. Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films. *Mater. Sci. Eng.* 1998; 245: 168.
13. Evans. J.H. An interbubble fracture mechanism of blister formation on helium-irradiated metals. *Journal of Nuclear Materials.* 1977; 68: 129-140.

ПРОБЛЕМЫ ОБЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

М.Н. Аникин, И.И. Лебедев, Н.В. Смольников, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина 30, 634034 Томск, Россия
amn@tpu.ru, iil@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

В настоящей работе приведены результаты расчетных экспериментов по облучению слитков монокристаллического кремния диаметром 203 мм в новом вертикальном экспериментальном канале реактора ИРТ-Т. Результаты показывают, что масштабирование технологии ядерного легирования кремния несет ряд проблем: диаметр слитка и контейнера больше, чем диаметр существующих экспериментальных каналов большинства действующих исследовательских реакторов, диаметр слитка сравним с длиной диффузии нейтронов, при расчетах необходимо учитывать эффекты туннелирования, в силу больших габаритов слитка возникает необходимость создания аксиального фильтра тепловых нейтронов. Кроме этого, была проведена оценка влияния сопутствующего гамма-излучения на температурный режим процесса облучения.

В работе показаны результаты нейтронно-физического расчета процесса облучения кремния, выполненного в программе MCU-PTR и теплофизического расчета, выполненного в программе Solidworks.

Ключевые слова: кремний; нейтронно-трансмутационное легирование; ядерный реактор; ядерное легирование.

PROBLEMS OF IRRADIATION OF MONOCRYSTALLINE SILICON OF LARGE DIAMETER

M.N. Anikin, I.I. Lebedev, N.V. Smolnikov, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634034 Tomsk, Russia
amn@tpu.ru, iil@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

This paper presents the results of the study of the possibility of doping monocrystalline silicon in a new experimental channel of the IRT-T reactor.

The report contains a study of the features of the interaction of neutrons with an ingot material with a diameter of 203 mm. The main problems of doping: a large mass of the experimental sample, the diffusion length comparable with the diameter of the ingot, the effects of neutron tunneling, radiation heating of the silicon ingot and its cooling.

The results were obtained using the MCU-PTR and Solidworks calculation codes, based on models created specifically for the IRT-T reactor. The neutronic model is verified by the campaigns of the reactor and the operating experience of the silicon doping facility on the HEC-4 channel. The thermophysical model is verified by the results of the experiment on the heating of materials in the HEC-6 channel.

The work shows the optimal values of the neutron spectrum, the volume of the neutron moderator, the estimated characteristics of the thermal neutron filter, and the calculated values of the energy release and reaction rates in the silicon array. Studies have confirmed the possibility of creating an installation for silicon doping in the pool of the IRT-T reactor.

Keywords: silicon; neutron transmutation doping; nuclear reactor.

Введение

На сегодняшний день в странах бывшего СССР не существует ни одной установки по ядерному легированию монокристаллического кремния большого диаметра. Вместе с тем, на реакторе Томского политехнического университета с 1987 года успешно функционирует уникальная установка по легированию слитков кремния диаметром до 128 мм и длиной до 700 мм [1]. Неоднократные запросы наших партнеров и мировой опыт показывает необходимость создания коммерческих технологий для реакторной и послереакторной обработки кремния диаметром более 200 мм.

Сейчас в мире существует только три установки, освоившие легирование кремния диаметром 8 дюймов на промышленной основе. Это реактор FRM-II (Германия), HANARO (Ю.Корея) и BR2 (Бельгия). Все эти реакторы создали установки во время крупных модернизаций, позволивших существенно перекомпоновать облучательные объемы.

Опыт перехода увеличения диаметра облучаемых образцов, показывает, что каждый последующий шаг поднимает все большее и большее количество проблем, что приводит к необходимости применения оригинальных технических решений.

Кроме того, отсутствие в России специализированных реакторных установок для легирования кремния требует адаптации существующих аппаратов и создания на их базе устройств для облучения слитков.

Основная часть

Основными характеристиками полупроводникового кремния являются удельное электрическое сопротивление и равномерность этих характеристик по объему образца.

Первая характеристика зависит исключительно от набранного образцом флюенса нейтронов и, соответственно, количества ядер фосфора, образованных путем трансмутации из кремния. Этот параметр прямо пропорционален двум величинам: плотности потока тепловых нейтронов и времени облучения.

Равномерность внедрения примесей зависит от однородности нейтронного поля в каждой точке слитка. Условно можно выделить две компоненты: радиальную и аксиальную.

На существующей установке, смонтированной на горизонтальном канале, устранение аксиальной

неоднородности происходит за счет продольного движения слитков (рис. 1).

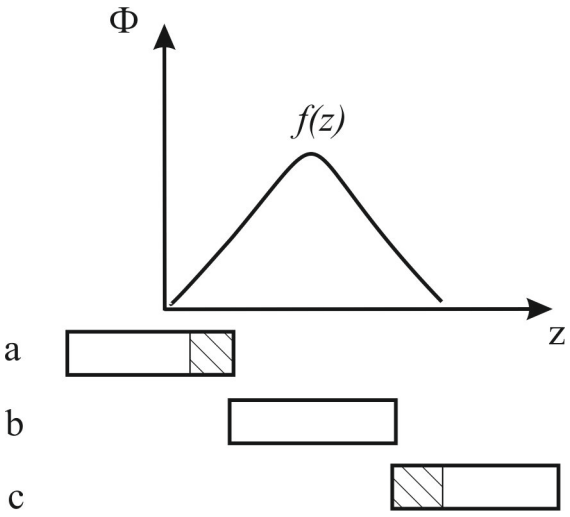


Рис. 1. Схема перемещения контейнера в процессе НТЛ на реакторе ИРТ-Т

Fig. 1. The pattern of movement of the container in the NTD process at the IRT-T reactor

По этой схеме возвратно-поступательного движения контейнер перемещают из положения *a* в *c* и обратно. Зона сканирования была выбрана так, что в крайних позициях торцы слитков (положения *a* и *c*) набирают лишний флюенс, данные зоны заштрихованы. Для устранения этого эффекта вводится временная поправка, учитываемая для каждой загрузки [2].

Поскольку большинство горизонтальных каналов существующих в России исследовательских реакторов жестко установлены в массиве биологической защиты и имеют диаметр до 150 мм, подобная технология может быть использована на реакторах с пустующим касательным каналом и диаметром кремния до 5 дюймов.

Для слитков большого диаметра (> 150 мм) наиболее экономичным способом является создание вертикального канала в околореакторном пространстве бака с установкой дополнительного объема замедлителя и самого облучательного устройства.

При этом не все реакторы конструктивно предполагают возможность перемещения экспериментального образца ниже торца активной зоны, следовательно, метод продольного перемещения не применим. В таком случае используют фильтры тепловых нейтронов, представляющие собой экраны из поглощающих материалов – борсодержащий, никелевых, стальных фильтров.

На рисунке 2 условно показан профиль фильтра для достижения однородного нейтронного поля в канале для облучения кремния. Этот метод заметно снижает интегральную плотность потока нейтронов, но существенно повышает качество получаемого образца.

Радиальная однородность обеспечивается непрерывным вращением слитков в установке и размещением образцов в области с низким градиентом плотности потока нейтронов. Наиболее выгодным является область, в которой функция градиента потока тепловых нейтронов будет являться нечетной, в этом случае вращение слитка позволит добиться практически полной компенсации радиальной неравномерности.

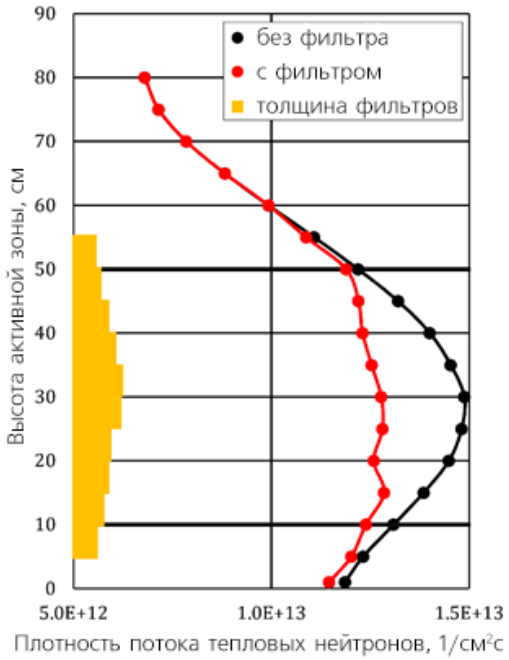


Рис. 2. Конструкция фильтра и плотности потока до и после установки фильтра

Fig. 2. Design of filter and neutron fluxes before and after filter installation

Существенной проблемой при моделировании процесса облучения являлся эффект, обнаруженный в монокристаллическом кремнии – за счет упорядоченной структуры, сечение поглощения в тепловой области у монокристаллического кремния существенно ниже, чем для аморфного. При этом существующие библиотеки констант созданы для модели «свободного газа» [3] (рис. 3).

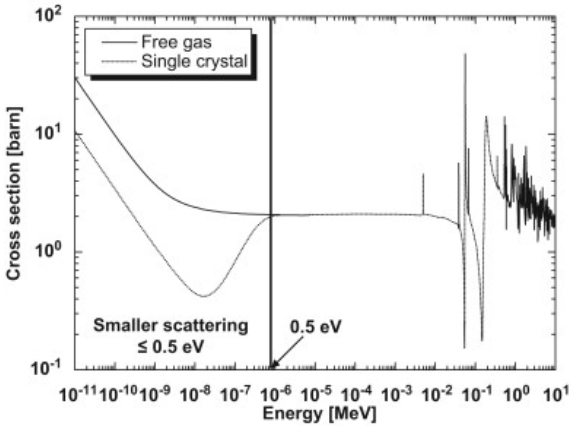


Рис. 3. Зависимости микроскопического сечения полного взаимодействия нейтронов с ядрами кремния [3]

Fig. 3. Dependences of total neutron cross section in silicon [3]

Для повышения точности расчета скоростей реакции в модели уменьшались ядерные концентрации кремния, при этом итеративно определялась

спектральная характеристика потока нейтронов в канале. Уменьшение ядерных концентраций в различных расчетах составило от 2 до 5 раз.

Точность и достоверность модели взаимодействия нейтронов с ядрами кремния была доказана путем сравнения результатов расчета с результатами экспериментов на горизонтальном канале ГЭК-4.

Одним из основных ограничений при создании новых облучательных устройств является энерговыделение в конструкциях канала и в самих образцах. Поскольку для кремния температурные режимы реакторной обработки особенно критичны (при повышенных температурах происходит «закалка» радиационных дефектов) и конструкция самого реактора запрещает поверхностное кипение теплоносителя первого контура, необходимо было определить величину энерговыделения в слитке кремния и замедлителе и соотнести ее с возможностями охлаждения водой бассейна реактора [4].

Результаты расчета показали, что энерговыделение в слитке кремния длиной 500 мм и диаметром 203 мм и работе на мощности 6 МВт, составит ~3.5 кВт, что при зазоре в 3 мм и температуре воды в баке – 45 °С дает температуру поверхности слитка, не превышающую 65 °С и температуру в середине слитка не более 89 °С при обеспечении естественной циркуляции теплоносителя.

Заключение

Результаты исследований доказали принципиальную возможность организации нового вертикального канала для облучения слитков монокристаллического кремния. Определены условия его создания (обеспечение вращения, создание аксиального фильтра тепловых нейтронов, условия охлаждения слитка кремния).

Создана нейтронно-физическая и теплогидравлическая модели, верифицированные экспериментами, позволяющие проводить полномасштабное трехмерное моделирование процессов облучения в экспериментальном канале.

Библиографические ссылки

1. Varlachev V.A., Kuzin A.N., Lykhin S.V., Solodovnikov E.S., Usov Y.P., Fotin A.V., et al. Production of Silicon Neutron Transmutation Doping in a Research Reactor (Tomsk Complex). *Атомная энергия* 1995; 79 (1): 38-40.
2. Варлачев В.А., Зенков А.Г., Солодовников Е.С. Особенности нейтронно-трансмутационного легирования кремния на исследовательских реакторах. *Известия высших учебных заведений. Физика* 1998; (4): 210.
3. Дмитриев С.К., Лебедев И.И. Формирование поля нейтронного излучения для легирования слитков кремния большого диаметра. В сборнике: Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий; научная сессия НИЯУ МИФИ, материалы конференции; под редакцией М.Д. Носкова. 2018. С. 123.
4. Смольников Н.В., Лебедев И.И., Аникин М.Н., Наймушин А.Г. Моделирование процесса облучения и охлаждения кремния при проведении нейтронно-трансмутационного легирования на реакторе ИРТ-Т. В сборнике научных трудов V Международной научной конференции “Информационные технологии в науке, управлении, социальной сфере и медицине”. В 2-х частях. Под редакцией О.Г. Берестневой, А.А. Мицеля, В.В. Спицына, Т.А. Гладковой. 2018. С. 139-143.

References

1. Varlachev V.A., Kuzin A.N., Lykhin S.V., Solodovnikov E.S., Usov Y.P., Fotin A.V., et al. Production of Silicon Neutron Transmutation Doping in a Research Reactor (Tomsk Complex). *Atomnaya energiya* 1995; 79 (1): 38-40.
2. Varlachev V.A., Zenkov A.G., Solodovnikov E.S. Osobennosti Neytronno-Transmutatsionnogo Legirovaniya Kremniya na Issledovatelskikh Reaktorakh [Features of neutron transmutation doping of silicon at research reactors] *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 1998; (4): 210. (in Russian).
3. Dmitriev S.K., Lebedev I.I. Formirovanie Polya Neytronnogo Izlucheniya dlya Legirovaniya Slitkov Kremniya Bol'shogo Diametra [Development of neutron radiation field for neutron transmutation doping of silicon of large diameter] V sbornike: Aktual'nye problemy innovatsionno-go razvitiya yadernykh tekhnologiy nauchnaya sessiya NIYaU MIFI, materialy konferentsii. pod redak-tsiey M.D. Noskova. 2018. S. 123. (in Russian).
4. Smol'nikov N.V., Lebedev I.I., Anikin M.N., Naymushin A.G. Modelirovanie Protsessa Oblucheniya I Okhlazhdeniya Kremniya Pri Provedenii Neytronno-Transmutatsionnogo Legirovaniya Na Reaktore IRT-T [Modeling of irradiation and cooling of silicon at neutron transmutation doping at the IRT-T research reactor] V sbornike: Informatsionnye tekhnologii v nauke, upravlenii, sotsial'noy sfere i meditsine Sbornik nauchnykh trudov V Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii. V 2-kh chastyakh. Pod redaktsiey O.G. Berestnevoy, A.A. Mitselya, V.V. Spitsyna, T.A. Gladkovoy. 2018. S. 139-143. (in Russian).

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

В.В. Базаров[1)], Ю.А. Бумай[2)], В.И. Головчук[3)], М.Г. Лукашевич[3)], В.Б. Оджаев[3)], А.А. Харченко[3)]
[1)]*Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@ktfi.knc.ru*
[2)]*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, bumai@tut.by*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by*

Представлены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн 200-1100 нм пленок полиамида толщиной 40 мкм, имплантированных ионами кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз $2.5\cdot10^{16}$ – $1.5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см^2. Имплантация приводит к изменению коэффициентов пропускания и отражения как с имплантированной, так и неимплантированной стороны вследствие карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем включений кобальта. Проведено моделирование пропускания и отражения света и определена дозовая зависимость эффективного показателя преломления модифицированного слоя, который в исследованном интервале доз изменяется пределах 1.3-2.1.

Ключевые слова: пленка; кобальт; ионы; пропускание; отражение; имплантация.

OPTIC PROPERTIES OF POLYAMIDE FILMS IMPLANTED WITH Co^+ IONS

Valery Bazarov[1)], Yuri Bumai[2)], Viktoria Golovchuk[3)], MikhailLukashevich[3], VladimirOdzhaev[3)], Andrei Kharchenko[3)]
[1)]*Kazan Physical-Technical Institute, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, rik@ktfi.knc.ru*
[2)]*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus, bumai@tut.by*
[3)]*Belarussian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by*

Reflection and transmission measurements in the wave length range 200 - 1100 nm of thin (40 μm) polyamide films implanted with Co^+ ions at current densities of 4mA/cm^2 and fluence range of $2.5\cdot10^{16}$–$1.25\cdot10^{17}$ cm^{-2} have been performed. It is shown that the implantation of cobalt ions into the polyamide films leads to decrease of transmittance due to the light absorption in the carbonized layer and by cobalt nanoinclusions and reflectivity modification by implanted and nonimplanted surface. The effective refractive indexes of the modified layers have been calculated be in the range 1.25-2.1 depending on fluence.

Keywords: film; cobalt; ions; transmission; reflection; implantation.

Введение

Известно, что имплантация полимерных пленок ионами металлов приводит к карбонизации полимерной матрицы вследствие разрыва химических связей и формированию в приповерхностном модифицированном слое металлических нановключений [1, 2]. Это приводит к существенным изменениям оптических характеристик модифицированных пленок, которые могут найти широкое применение при разработке оптических систем широкого спектра применений. Полученные ионной имплантацией наноструктурные композиционные материалы используются для оптических переключателей, разделителей, в устройствах магнитооптической записи информации, а также в нелинейно-оптических устройствах. Ранее нами [3] было обнаружено проявление поверхностного плазмонного резонанса в пленках полиимида, имплантированных ионами серебра. Целью данной работы является изучение оптических характеристик тонких пленок полиамида, имплантированного ионами кобальта, и определение эффективного показателя преломления модифицированного слоя методом моделирования прохождения света через имплантированную пленку.

Методика эксперимента

Пленки полиамида $H_{11}C_6N_1O_1$ (ПА) толщиной 40 мкм имплантировались ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5\cdot10^{16} – 1.5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см^2. Имплантация проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Для предотвращения деструкции полимерной пленки в процессе ионного облучения образцы крепились на специально изготовленном держателе, охлаждаемом проточной водой. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне 200 – 1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122. Спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания изучались при падении света на имплантированную и не имплантированную поверхность полимерной пленки. Оценка по программе SRIM [4] показывает, что толщина модифицированного слоя полиамида может достигать 100 нм.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами кобальта (кривые 2 - 6) пленок приведены на рисунке 1. Коэффициент пропускания в пределах погрешности эксперимента практически не зависел от того, с какой стороны проводилось измерение. Как видно из рис. 1, исходная пленка ПА имеет довольно резкий край поглощения при длине волны λ≈ 240 нм, обусловленный переходом электронов π-связей в возбужденное состояние, с последующим выходом на насыщение со значением коэффициента пропускания около 75-80%. Имплантация приводит к уменьшению коэффициента пропускания с увеличением дозы имплантации, что в первую очередь может быть связано с поглощением в карбонизированном слое вследствие модификации полимера при имплантации [1], а также с поглощением и рассеянием света на включениях кобальта, формирующихся в приповерхностном слое ПА [2].

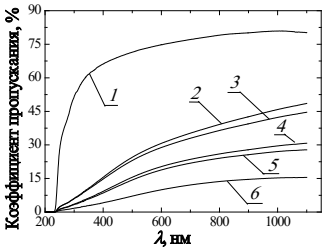


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта (2-6) пленок полиамида. Доза D, см$^{-2}$: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

Fig. 1. The spectral dependence of the transmission of the original (1) and cobalt ions (2-6) implanted with polyamide films. Dose D, cm^{-2}: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

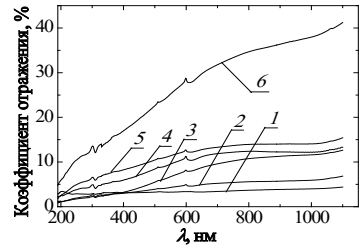
На рис. 2 а, б представлены спектры отражения исходной (кривая 1) и имплантированных (кривые 2 – 6) пленок, измеренные с имплантированной и неимплантированной стороны соответственно.

Как видно, имплантация ионов кобальта приводит к изменению спектров отражения как от имплантированной, так и не имплантированной стороны. В случае имплантированной стороны (рис. 2 а) наблюдается рост коэффициента отражения и приобретение спектрами особенностей, характерных для кобальта [5], что указывает на формирование в приповерхностном слое нановключений кобальта

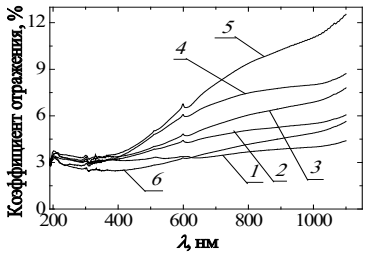
В случае измерения с неимплантированной стороны (рис. 2 б), так же наблюдается рост коэффициента отражения с увеличением дозы, а при достижении дозы 1,5·10^{17} см$^{-2}$ происходит падение коэффициента отражения, причины которого будут обсуждены ниже.

Экспериментальные зависимости коэффициентов пропускания (кривая 1) и отражения (кривые 2, 3) при λ = 800 нм для имплантированных образцов от дозы имплантации приведены на рис. 3 (темные символы). Как отмечалось ранее, уменьшение пропускания имплантированными пленками вызывается карбонизацией приповерхностного слоя и формированием в нем нановключений имплантированного металла.

Увеличение отражения, которое значительно



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 2. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пленок (2-6) при падении света на имплантированную (а) и не имплантированную (б) стороны. Доза D, см$^{-2}$: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

Fig. 2. The spectral dependence of the reflection of the original (1) and cobalt-implanted films (2-6) with light incident on the implanted (a) and non-implanted (b) sides. Dose D, cm^{-2}: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

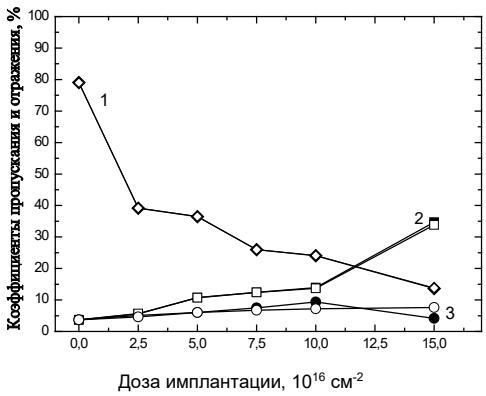


Рис. 3. Дозовая зависимость коэффициентов пропускания (1) и отражения, измеренных при падении света на имплантированную (2) и не имплантированную (3) стороны пленки. Светлые символы – результаты моделирования

Fig. 3. Dose dependence of transmittance (1) and reflection, measured when the light is incident on the implanted (2) and non-implanted (3) sides of the film. Light symbols - simulation results

больше при падении света на имплантированную поверхность, также вызывается вышеуказанными процессами при имплантации ионов металла в полимерную пленку, так как коэффициент отражения как кобальта, так и углерода превышает коэффициент отражения исходного полимера [5, 6].

Для определения эффективного показателя преломления модифицированного слоя проведено моделирование прохождения и отражения света при λ = 800 нм и падении на имплантированную и не имплантированную стороны с учетом многократного отражения на границах раздела слоев, представленное на рис. 4.

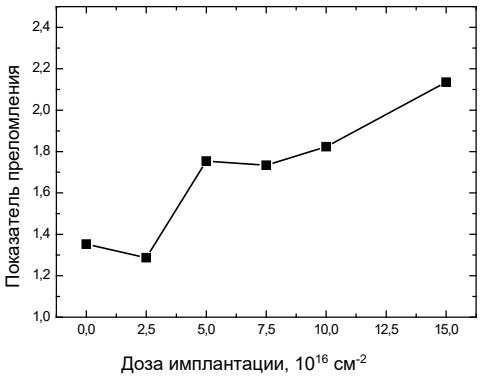


Рис. 4. Зависимость эффективного показателя преломления верхнего модифицированного имплантацией слоя полиамида на длине волны λ=800 нм от дозы имплантации

Fig. 4. The dependence of the effective refractive index of the upper polyamide layer modified by implantation at a wavelength = 800 nm on the implantation dose

Моделирование проводилось в предположении, что слои являются однородными с резкими границами. Варьирование параметрами слоев (коэффициентами отражения и поглощения) для каждой дозы проводилось до наилучшего совпадения с экспериментальными коэффициентами отражения и пропускания как для случая падения света на имплантированную, так и не имплантированную сторону при одних и тех же параметрах. Для первых четырех доз имплантации моделирование в рамках двухслойной модели приводило к достаточно хорошему совпадению с экспериментальными данными. Из рисунка 4 видно, что после имплантации первой дозой показатель преломления нарушенного верхнего слоя уменьшился, что может быть обусловлено уменьшением его плотности, а дальнейшее увеличение дозы приводит к росту показателя преломления. Однако для максимальной дозы имплантации ($1.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$) в рамках двухслойной модели не удается получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Для достижения согласования моделирования с экспериментальными данными моделирование выполнено в рамках трехслойной модели, предполагающей наличие верхнего металлического слоя (20 нм), среднего сильно поглощающего слоя, легированного кобальтом полиамида (80 нм), и неповрежденной части пленки. Необходимо отметить, что на последней дозе эффективный показатель преломления верхнего слоя (n = 2.1) близо к показателю преломления металлического Co (n = 2.5) для длины волны 800 нм [5], что также свидетельствует об образовании металлического слоя на поверхности образца, в то время как показатель преломления среднего слоя составил n =1.7, т.е. оказался примерно таким же как и на предыдущих дозах. Результаты моделирования приведены на рис. 3 (светлые символы). Отклонения от экспериментальных значений возможно связаны с непланарностью границ и неоднородностью имплантированных слоев. Показатель преломления модифицированного слоя в зависимости от дозы изменяется в интервале n=1.3-2.1 (рис. 4).

Заключение

Имплантация ионов кобальта в пленки полиамида приводит к уменьшению коэффициента пропускания вследствие поглощения света карбонизированным слоем и содержащимися в нем включениями кобальта, а также модификации отражения как имплантированной, так и неимплантированной стороной. Проведенное моделирование прохождения света при падении на имплантированную и неимплантированную стороны с учетом многократных отражений от границ раздела в рамках двухслойной модели позволило определить эффективный показатель преломления модифицированного слоя, изменяющийся в интервале от 1.3 до 2.1 в зависимости от дозы имплантации. При максимальной дозе имплантации он близок к показателю преломления кобальта.

Библиографические ссылки

1. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: БГУ, 1998. 197 с.
2. Khaibullin R.I. et al. Syntethis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone sybstrates. *Nucl. Instrume. Meth.* 1999; B148: 1023-1028.
3.Бумай Ю.А. и др. *ЖПС* 2012; 79(5): 781.
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press 1985, (SRIM-2008 software at http://www.srim.org/).
5. Yu A.Y-C., Donovan N.M., Spicer W.E. Optical Properties of Cobalt. *Phys. Rev*. 1968; 167(3): 670–673.
6. Ястребов С.Г. и др. Оптические свойства пленок аморфного гидрированного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда. *Письма в Журнал Технической Физики* 2003; 29(20): 49.

References

1.Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ionnaya implantatsiya polimerov. Minsk: BGU,1998. 197 s. (In Russian).
2. Khaibullin R.I. et al. Syntethis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone sybstrates. *Nucl. Instrume. Meth.* 1999; B148: 1023-1028.
3.Bumay Yu.A. i dr. ZhPS. 2012; 79(5): 781. (In Russian).
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press 1985, (SRIM-2008 software at http://www.srim.org/).
5. Yu A.Y-C., Donovan N.M., Spicer W.E. Optical Properties of Cobalt. *Phys. Rev*. 1968; 167(3): 670–673.
6. Yastrebov S.G. i dr. Opticheskie svoystva plenok amorfnogo gidrirovannogo ugleroda, osazhdennykh iz plazmy tleyushchego razryada. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki* 2003; 29(20): 49. (In Russian).

ПЛЕНКИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА H^-

С.А. Вабищевич[1)], Н.В. Вабищевич[1)], Д.И. Бринкевич[2)], С.Д. Бринкевич[2)], Д.И.Невзоров[3)]
[1)]*Полоцкий государственный университет,*
ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, s.vabishchevich@psu.by
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brinkevich@bsu.by
[3)]*ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н.Н. Блохина»,*
Каширское ш. 24, 115478 Москва, Россия

Исследованы процессы взаимодействия отрицательно заряженных ионов водорода с пленками пиролитического графита толщиной 3 мкм. Облучение ионами H^- с энергией 18 МэВ в интервале доз 1500- 5000 мкА·ч проводилось в остаточном вакууме не хуже $4\cdot10^{-4}$ Па на циклотроне Cyclone 18/9 циклами длительностью по 100-120 минут при плотности ионного тока ~ 320 мкА·см$^{-2}$ со средним промежутком между циклами ~ 22 часов. Идентификацию γ-излучающих радионуклидов выполняли с использованием спектрометра на особо чистом германии: детекторная система GEM40-83/DSPEC jr 2.0; энергетический диапазон 14.5 – 2911.4 кэВ; разрешение 0.182 кэВ/канал. Индентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В γ-спектрах облученного ионами H^+ пиролитического графита наблюдались линии радионуклидов ^{57}Ni, ^{55}Co, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{54}Mn и ^{51}Cr. Указанные радионуклиды образуются в результате ядерных реакций с протонами стабильных изотопов железа, хрома и никеля. В облученных пленках наблюдались микродефекты размером ~1- 5 мкм, неравномерно распределенные по поверхности. Размеры областей скоплений дефектов находились в пределах 50-200 мкм, плотность варьировалась от 10 до 150 мм$^{-2}$. При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались радиальные трещины, длина которых изменялась от 50 до 150 мкм. Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось индентирование.

Ключевые слова: пиролитический графит; облучение; ионы водорода; радионуклиды.

PYROLYTIC GRAPHITE FILMS IRRADIATION WITH H^- IONS

S.A. Vabishchevich[1)], N.V. Vabishchevich[1)], D.I. Brinkevich[2)], S.D. Brinkevich[2)], D.I. Nevzorov[3)]
[1)]*Polotsk State University, 29 Blohina Str., 211440 Novopolotsk, Belarus, s.vabishchevich@psu.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by*
[3)]*FSBI «N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology»,*
23 Kashirskoe Sh., 115478 Moscow, Russia, nevzorovdi@yandex.ru

Interaction between negatively charged hydrogen ions and 3 microns pyrolytic graphite films was investigated. Irradiation with 18 MeV H^- ions in the dose range of 1500–5000 μAh was carried out in a residual vacuum no worse than $4\cdot10^{-4}$ Pa on the Cyclone cyclotron of 18/9. Irradiation cycles had the duration of 100–120 minutes, ion current density ~ 320 μA·cm^{-2} and average time between cycles ~ 22 hours. The identification of γ-emitting radionuclides and the determination of their activity were performed using the spectrometer on highly pure germanium: GEM40-83/DSPEC jr 2.0 detection system; energy range 14.5 – 2911.4 keV; resolution 0,182 keV/channel. Indentation was carried out at room temperature on a PMT-3 instrument using the standard procedure. In the γ-spectra of pyrolytic graphite irradiated with H^+ ions, lines of nickel ^{57}Ni, cobalt ^{55}Co, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, manganese ^{54}Mn, and chromium ^{51}Cr were observed. The dominant radionuclide was ^{51}Cr with a half-life of 27.7 days. These radionuclides are formed as a result of nuclear reactions with protons of stable iron isotopes (^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Fe), chromium (^{52}Cr, ^{53}Cr, ^{54}Cr) and nickel (^{58}Ni). Microdefects appear in irradiated pyrolytic graphite films – dark spots ~ 1–5 μm in size. They are unevenly distributed over the surface - there are areas of their clusters and relatively clean areas. The sizes of the areas of defects accumulations were in the range of 50–200 μm, the density varied from 10 to 150 mm^{-2}. At loads over 10 g around the tangency point of the indenter, long radial cracks were observed, the length of which varied depending on the load from 50 to 150 microns. The number of cracks depended on the side of the film on which the indentation was made. On the concave side from the tangency point of the indenter 4 cracks diverged, and on the convex side – 3. This indicates the recrystallization of the film into the diamond lattice during the irradiation process. In the region of compression deformations, crystallization occurs in the (111) direction with a more dense atomic packing, and during tensile deformations, the packing is less dense (100).

Keywords: pyrolytic graphite; irradiation; hydrogen ions; radionuclides.

Введение

Тонкие пленки пиролитического графита широко используются в устройствах вывода ионного пучка (так называемых стрипперах) в циклотронах медицинского назначения. В них отрицательно заряженные ионы H^- теряют электроны и трансформируются в положительно заряженные протоны, вследствие чего изменяется на противоположное направление отклонения ионного пучка в магнитном поле, и ионный пучок может быть легко выведен на облучаемую мишень.

Вопросы модификации свойств графита при воздействии различных видов высокоэнергетичного излучения являются предметом интенсивных исследований [1]. Вызывают также интерес исследования взаимодействия графита с водородной плазмой. Однако процессы, протекающие при облучении пиролитического графита высокоэнергетичными (10-20 МэВ) отрицательно заряженными ионами водорода H^-, до настоящего времени систематически не исследовались.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов взаимодействия ионов H^- энергией 18 МэВ с тонкими (толщина 3 мкм) пленками пиролитического графита.

Методы исследования

Облучение отрицательно заряженными ионами водорода H^- с энергией 18 МэВ в интервале доз 1500- 5000 мкА·ч пленок пиролитического графита толщиной 3 мкм проводилось в остаточном вакууме не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ Па на циклотроне Cyclone 18/9 HC (IBA, Бельгия) циклами длительностью по 100-120 минут при плотности ионного тока ~ 320 мкА·см$^{-2}$ со средним временным промежутком между циклами ~ 22 ч.

Идентификацию γ-излучающих радионуклидов и определение их активности выполняли с использованием спектрометра на особо чистом германии: детекторная система GEM40-83/DSPEC jr 2.0; энергетический диапазон 14.5 – 2911.4 кэВ; разрешение 0.182 кэВ/канал. Измерения активности образцов проводили на калибраторе активности Isomed 2010 (MED Nuklear – Medizintechnik Dresden Gmb, Германия). Из-за высокой активности облученных пленок пиролитического графита измерения проводили не менее, чем через сутки после синтеза.

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 α = 136°. Нагрузка (*P*) на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Микрофотографирование проводилось на микроскопе Axiovert 10 на цифровую камеру (увеличение 50-100 раз).

Экспериментальные результаты

В γ-спектрах облученного ионами H^+ пиролитического графита наблюдались линии радионуклидов (РН) никеля ^{57}Ni, кобальта ^{55}Co, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, марганца ^{54}Mn и хрома ^{51}Cr (табл. 1). Доминирующим радионуклидом является ^{51}Cr с периодом полураспада 27.7 суток. Указанные радионуклиды образуются в результате ядерных реакций с протонами стабильных изотопов железа (^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Fe), хрома (^{52}Cr, ^{53}Cr, ^{54}Cr) и никеля (^{58}Ni) [2,3]. Это указывает на присутствие указанных изотопов в качестве примесей в пиролитическом графите. Радионуклидов, обусловленных взаимодействием протонов со стабильными изотопами углерода не обнаружено. Вероятнее всего это обусловлено короткими периодами полураспада ($t_{1/2}$ от десятков секунд до нескольких минут) указанных радионуклидов. Отметим, что полученные нами методом спектрометрии данные хорошо коррелируют с данными [4].

Микроиндентирование исходных пленок не сопровождается образованием отпечатков. Также не наблюдалось заметного трещинообразования. После облучения имело место сильное охрупчивание пленок – при индентировании большая часть пленок разрушалась. При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались длинные радиальные трещины (рис. 2), длина которых изменялась в зависимости от нагрузки от 50 до 150 мкм (табл. 2). Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось индентирование. На вогнутой стороне от точки касания индентора расходились 4 трещины (рис. 2, а), а на выпуклой - 3 (рис. 2, б). Отметим, что трехлучевые трещины характерны для плоскости (111) решетки алмаза с более плотным расположением атомов, а четырехлучевые – для плоскости (100). Возможность такой перекристаллизации подтверждается [5], в которой показано, что отжиг углеродных пленок при температуре 300 °С приводит к образованию кластеров алмаза.

Таблица 1. Активности γ-излучающих радионуклидов в облученных H^- пленках пиролитического графита на момент окончания последнего цикла облучения. Измерения проводились через 2 дня после облучения

Table 1. The activities of γ-emitting radionuclides in H^--irradiated pyrolytic graphite films at the last irradiation cycle. The measurements were carried out 2 days after irradiation

РН	$t_{1/2}$, дней	Активность, кБк	Реакции образования [2-4]
^{51}Cr	27.7	23	^{52}Cr (p,pn) ^{51}Cr
^{54}Mn	312.3	1.2	^{53}Cr (p,γ) ^{54}Mn ^{52}Cr (p,n) ^{54}Mn
^{55}Co	0.73	2.5	^{54}Fe (p,γ) ^{55}Co ^{58}Ni (p,d) ^{55}Co
^{56}Co	77.7	8	^{56}Fe (p,n) ^{56}Co ^{57}Fe (p,2n) ^{56}Co
^{57}Co	271.8	3	^{56}Fe (p,γ) ^{57}Co ^{57}Fe (p,n) ^{57}Co
^{58}Co	70.9	2.8	^{57}Fe (p,γ) ^{58}Co ^{58}Fe (p,n) ^{58}Co
^{57}Ni	1.48	3.4	^{58}Ni (p,pn) ^{57}Ni

Структура поверхности исходных пленок достаточно однородная с хаотически распределенными выступами (зернами) размером 5-10 мкм. В процессе облучения пленка пиролитического графита темнеет и деформируется – выгибается в направлении ионного пучка. На микрофотографиях облученных пленок пиролитического графита (рис. 1) появляются микродефекты - темные пятна размером ~1-5 мкм. Они неравномерно распределены по поверхности - есть области их скоплений и относительно чистые области. Размеры областей скоплений дефектов находились в пределах 50-200 мкм, плотность варьировалась от 10 до 150 мм$^{-2}$.

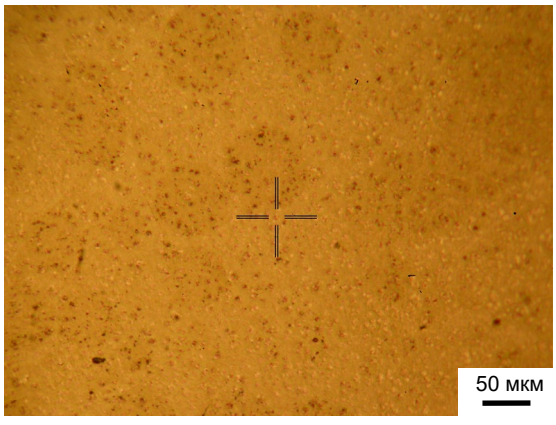


Рис. 1. Микрофотография поверхности облученных пленок пиролитического графита

Fig. 1. Micrograph of the surface of irradiated pyrolytic graphite films

При облучении ионами H^- в области прохождения пучка наблюдается интенсивное выделение энергии. По нашим оценкам ~ 10 Ватт в объеме, не превышающем 0.1 мм^3. Это должно приводить к существенному (сотни градусов) локальному разогреву пленки, что в сочетании с упругими напряжениями, сформировавшимися в пленке в процессе облучения, может способствовать перекристаллизации пленки, причем характер модификации зависит от знака упругих деформаций В области сжатия перекристаллизация происходит в структуру с более плотной упаковкой атомов, а в областях с деформациями растяжения в структуру с менее плотной упаковкой.

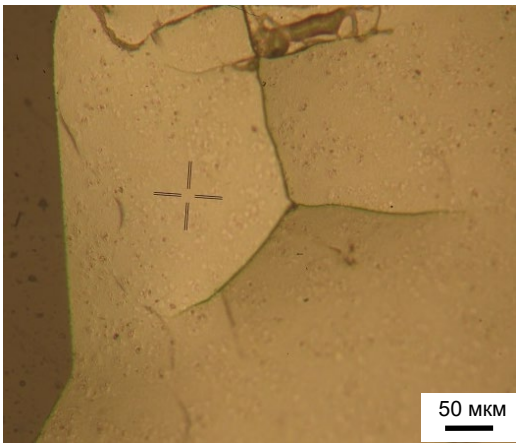


Рис. 2. Микрофотографии поверхности облученных пленок пиролитического графита у точки касания индентора на вогнутой (а) и выпуклой (б) стороне пленки

Fig. 2. Micrographs of the surface photographs of irradiated pyrolytic graphite films at the tangency point of the indenter on the concave (a) and convex (b) side of the film

Таблица 2. Длина трещин вокруг отпечатков

Table 2. The length of the cracks around the prints

Нагрузка, г	Длина трещины, мкм
10	54.7
20	59.2
50	85.2
100	124

Заключение

В облученных ионами H^- пленках пиролитического графита обнаружены радионуклиды ^{57}Ni, ^{55}Co, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{54}Mn и ^{51}Cr, образующиеся в результате ядерных реакций протонов с ядрами примесных атомов железа, хрома и никеля. Их активности на момент окончания облучения колебались от 2.5 (у ^{55}Co) до 23 кБк (у ^{51}Cr). На микрофотографиях облученных пленок наблюдались хаотически распределенные по поверхности скопления микродефектов. Результаты микроиндентирования указывают на то, что в процессе облучения происходит перекристаллизация пленок в структуры с разной ориентацией на фронтальной к направлению пучка и обратной сторонах пленки.

Библиографические ссылки

1. Liu J., Yao H.J., Sun Y.M., Duan J.L., Hou M.D., Mo D. et al. Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; 245(1): 126-129.
2. Remetti R., Burgio N.T., Maciocco L., Arcese M., Filannino M.A. Monte Carlo simulation and radiometric characterization of proton irradiated [^{18}O]H_2O for the treatment of the waste streams originated from [^{18}F]FDG synthesis process *Applied Radiation and Isotopes* 2011; 69: 1046-1051.
3. Krot V.O., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Chizh G.V., Ivaniykovich A.A. Long-lived radionuclides in the production of ^{18}F-labeled radiopharmaceuticals 13th Int. Symposium on the Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds, (3-7 June 2018) Prague, Czech Republic 2018: 43.
4. Guarino P., Rizzo S., Tomarchio E., Greco D. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron. Cyclotrons and Their Applications–2007: Eighteenth International Conference. (01-05. 10. 2007) Giardini Naxos, Italy. 2007: 295–297.
5. Дымонт В.П., Самцов М.П., Некрашевич Е.М. Влияние термического отжига на спектральные свойства электролитически осажденных углеродных пленок. *Журнал технической физики* 2000; 70(7): 92-95.

References

1. Liu J., Yao H.J., Sun Y.M., Duan J.L., Hou M.D., Mo D. et al. Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; 245(1): 126-129.
2. Remetti R., Burgio N.T., Maciocco L., Arcese M., Filannino M.A. Monte Carlo simulation and radiometric characterization of proton irradiated [^{18}O]H_2O for the treatment of the waste streams originated from [^{18}F]FDG synthesis process *Applied Radiation and Isotopes* 2011;69:1046-1051.
3. Krot V.O., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Chizh G.V., Ivaniykovich A.A. Long-lived radionuclides in the production of ^{18}F-labeled radiopharmaceuticals 13th Int. Symposium on the Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds, (3-7 June 2018) Prague, Czech Republic 2018: 43.
4. Guarino P., Rizzo S., Tomarchio E., Greco D. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron. Cyclotrons and Their Applications–2007: Eighteenth International Conference. (01-05. 10. 2007) Giardini Naxos, Italy 2007: 295-297.
5. Dymont V.P., Samtsov M.P., Nekrashevich E.M. Effect of thermal annealing on spectral properties of electrodeposited carbon films. *Technical Physics* 2000; 45(7): 905-908.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗЕЦ, НАХОДЯЩИЙСЯ В ЖИДКОСТИ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.В. Копыцкий, А.Л. Ситкевич
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, ion_ne@mail.ru

Экспериментально исследован процесс формирования парогазового образования у поверхности облучаемого металла. Исследованы особенности изменения формы и размеры парогазового «пузыря» на разных стадиях процесса, в т. ч. и после завершения лазерной обработки материала. Показано, что при использовании излучения лазера ГОР-100М, работающего в режиме свободной генерации (длительность импульса – 1.2 мс, плотность потока ~ 10^6 Вт/см^2), форма поверхности кратера, формирующегося на поверхности облучаемого образца, расположенного в воде, принципиально отличается от топографии лунки, сформировавшейся в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па).

Показано, что существенное отличие формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с одинаковыми параметрами на одинаковые образцы, окруженные воздухом и водой, определяется принципиально различным характером течения плазмы и парогазовой смеси в указанных случаях.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение; скоростная голографическая киносъемка; кратер; парогазовое образование; продукты эрозии; различие течения парогазовой смеси.

INVESTIGATION OF THE LASER TREATING OF A SAMPLE BEING IN LIQUID

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, A.V. Kapytski, A.L. Sitkevich
Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, ion_ne@mail

The results of the experimental investigation of the pulse laser treating of a led target being in water are described. The process of steam and gas plume generation on the surface of the irradiated metal was investigated experimentally. The features of steam and gas plume form and dimensions evolution on different stages of the process (even after laser treating of the material completing) were investigated. It is shown that on using GOR-100M operating in free oscillating regime (pulse duration 1.2 ms, laser radiation flux density ~10^6 W cm^{-2}) the form of a crater developed on being in water the irradiated target surface differs in essence from the topography of the crater developed on processing by laser pulse with the same parameters of the analogical target surrounded by air on normal pressure (10^5 Pa).

It is pointed in the conclusions that the substantial difference of the forms of crater surfaces developed as a result of processing of the identical targets by laser pulses with the identical parameters of the identical targets being in water or air determines by principally different character of plasma and steam and gas mixture flow in the mentioned cases.

Keywords: pulse laser radiation; fast holographic filming; crater; steam and gas plume; erosion products; different plasma and steam and gas mixture flow.

Введение

За четыре последних десятилетия лазерные и, в частности, лазерно-плазменные технологии нашли широкое применение прежде всего в резке, сварке, сверлении отверстий, упрочнении, распылении, термораскалывании; следует отметить также лазерные фотохимические процессы и разделение изотопов.

Однако реальная картина взаимодействия импульсного лазерного излучения с конденсированными средами оказалась чрезвычайно сложной, не сводящейся к развитым представлениям и моделям. Еще менее изучены процессы, инициируемые взаимодействием лазерного излучения умеренной интенсивности с веществом, находящимся в жидкости.

Целью данной работы является исследование процессов, протекающих вблизи мишени при воздействии излучения импульсного лазера с плотностью потока ~ 10^6 Вт/см^2 на металлический образец, расположенный в воде.

Методика эксперимента

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса τ ~ 1.2 мс, длина волны λ = 0.694 мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, которые позволяли строить изображение диафрагмы на поверхности образца. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр *D* полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической киносъемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера (λ = 0.694 мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала.

Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 0.8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса.

Экспериментальные результаты

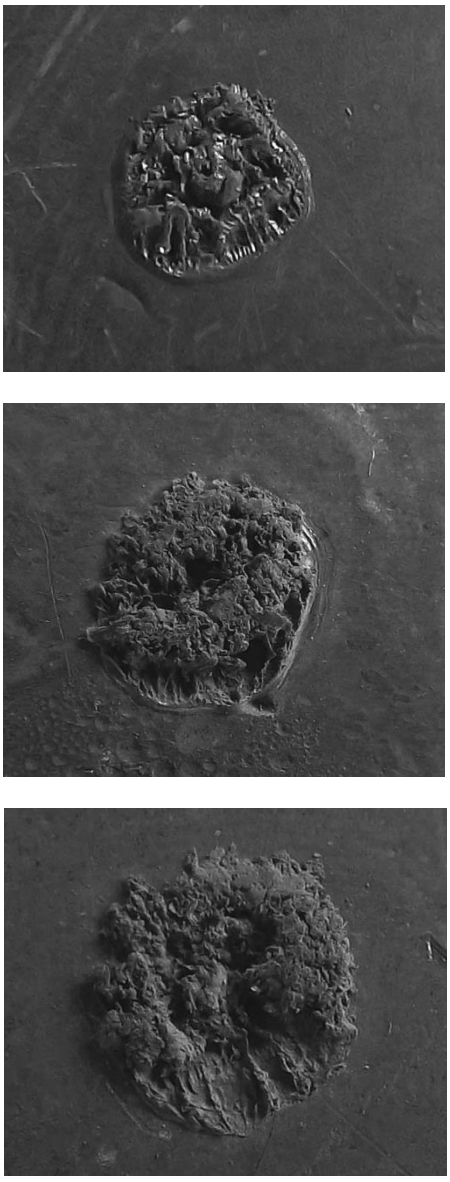
Экспериментальные исследования показали, что топография кратера, полученного при воздействии лазерного излучения на свинцовый образец, погруженный в воду (рис. 1), существенно отличается от формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па). В первом случае поверхность кратера пемзообразная, вспененная, макроскопическая лунка практически отсутствует. Во втором случае внутренняя зона кратера (лунка) имеет ровную поверхность. При этом топография кратера определяется распределением энергии по пятну фокусировки лазерного излучения.

На рисунке 2 представлены теневые картины, восстановленные с голограмм, зарегистрированных описанным методом в различные моменты времени после начала воздействия излучения на вещество.

Видно, что у поверхности облучаемого образца формируется парогазовое образование (пузырь), форма которого первоначально близка к сферической. Образование быстро увеличивается в размерах, особенно на ранних стадиях процесса.

Приблизительно через 1 мс после начала воздействия форма пузыря начинает изменяться, на оси лазерного пучка формируется выпуклость. После прекращения воздействия (~ 1.2 мс) размеры парогазового образования стабилизируются, и только через ~ 1.5 мс начинается его медленный распад. Существенно, что при этом не только уменьшаются размеры пузыря, но и случайным (не повторяющимся от одного эксперимента к другому) образом изменяется его форма. Но даже через 3 мс после начала воздействия лазерного излучения на поверхность металла (то есть через ~ 1.8 мс после прекращения воздействия) пароплазменное образование не исчезает.

После извлечения облученного свинцового образца на его поверхности вблизи кратера (в зоне распространения основания парогазового образования) виден белый налет (порошок), который на



а(*a*)

б(*b*)

с(*c*)

Рис. 1. Фотографии кратеров, полученных при воздействии на свинцовый образец, расположенный в воде, лазерных импульсов с энергией 10 Дж (а), 20 Дж (б), 40 Дж (в)

Fig. 1. Photographs of craters obtained after treating of led sample been in water by laser pulses with energy 10 J (*a*), 20 J (*b*), 40 J (*c*)

воздухе быстро меняет цвет – становится желтовато-бурым. При облучении свинца в воздушном окружении формирования подобных порошков не наблюдается. Очевидно, белый порошок – гидроокись свинца, образовавшаяся в ходе контакта разогретого металла с кислородом и водяным паром:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2.$$

В дальнейшем $Pb(OH)_2$ разлагается с образованием оксида свинца:

$$Pb(OH)_2 \rightarrow PbO + H_2O.$$

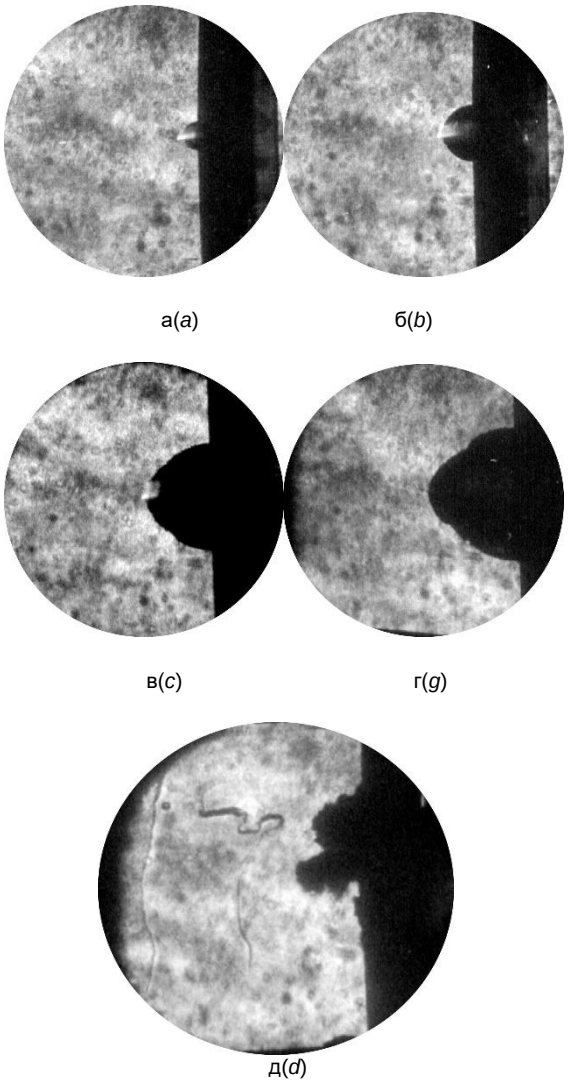


Рис. 2. Теневые картины парогазового образования, зарегистрированные через 10 (а), 50 (б), 500 (в), 1200 (г), 2000 (д) микросекунд после начала лазерного воздействия на свинцовый образец. Диаметр поля зрения 4 см

Fig. 2. Shadow pictures registered in 10 (*a*), 50 (*b*), 500 (*c*), 1200 (*g*), 2000 (*d*) microseconds after beginning of laser treating of the led sample. Field of vision diameter is 4 cm

Обсуждение результатов

Известно, что при воздействии на образец лазерного излучения с параметрами, соответствующими описанному эксперименту, у поверхности мишени формируется пароплазменное образование (лазерный факел). При лазерном воздействии на металл, окруженный газом при давлении 10^5 Па, плазменное образование может достигать размеров нескольких сантиметров [1]. При воздействии на образец, окруженный водой, светящаяся область лазерного факела имеет значиткльно меньший размер – ~ 1 мм; температура на его границе ~ 7000 К [2]. Подобное различие связано с интенсивным нагреванием и испарением воды, что и приводит к образованию парогазового пузыря.

Содержимое пузыря состоит из двух компонент – продуктов эрозии облучаемого образца (в нашем случае – пары свинца) и водяного пара. Решая уравнений движения этих компонент, получим следующий характер движения парогазовой смеси.

Поток горячих продуктов эрозии эмитируется небольшим плазменным образованием (поперечные размеры потока не превышают диаметра пятна фокусировки излучения) навстречу лазерному лучу.

На первой стадии ($t \leq 10\ \mu c$) ввиду высоких плотности и температуры ($T|r = r_0 = 7000K$) продуктов эрозии разлет плазмы подобен наблюдаемому при воздействии лазерного излучения на образец, расположенный в воздухе. Движение продуктов эрозии сверхзвуковое и практически одномерное (вещество радиально разлетантся от центра пятна фокусировки излучения). При этом подукты эрозии охлаждаются, испаряя воду. Скорость перемещения границы пароплазменного «пузыря» $\vec{U}_b$ также сверхзвуковая. Из зоны эрозии наблюдается интенсивный вылет капель свинца в конденсированном состоянии.

На второй стадии процесса ($10\ \mu c \leq t \leq 50\ \mu c$) движение продуктов эрозии по-прежнему сверхзвуковое. Однако на этой стадии масса водяного пара уже значительно превышает массу продуктов эрозии, содержащихся в пузыре. Скорость перемещения границы паролплазменного пузыря $\vec{U}_b$ становится дозвуковой, скорость течения пара $\vec{U}$ также дозвуковая и существенно меньше $\vec{U}_b$, но среднее значение $|\vec{U}|$ постепенно увеличивается. Движение содержимого пузыря по-прежнему практически одномерное. Часть испаренных продуктов эрозии выхоият за пределы пузыря и образует водяной гель.

На третьей стадии процесса ($50\ \mu c \leq t \leq 500\ \mu c$) скорости всех компонент, наполняющих пузырь, становятся дозвуковыми. Их перемещение попрежнему практически одномерное. Существенно, что в конце рассматриваемой стадии процесса течение водяного пара становится сверхзвуковым, и, следовательно, линеаризация уравнений движения компонент системы становится недопустимой.

На четвертой стадии процесса ($t \geq 500\ \mu c$) течение водяного пара перестает быть одномерным. Достигнув границы пузыря, поток водяного пара идет по касательной парогазового образования к мишени, достигает ее, идет вдоль мишени к центру вплоть до плазменного образования, нагревается и направляется навстречу лучу лазера вместе с продуктами эрозии. Таким образом, поток водяного пара, идущий к центру кратера, не дает вытекать жидкому металлу из лунки и вспенивает его.

Следует отметить, что при действии на тот же образец одиночного импульса (пичка) лазера ГОР-100М (режим модулированной добротности) длительностью ~ 1 мкс с энергией ~ 1.5 Дж поверхность кратера оставалась гладкой (рис. 3). При этом в ходе развития парогазового образования наблюдалась только 1-я стадия. После завершения роста пузыря его размеры медленно уменьшались без существенного изменения формы.

Следовательно, вспененность поверхности кратера, наблюдавшаяся при воздействии на поверхность металлического образца излучения лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса τ ~ 1.2 мс),

появляется только после нарушения одномерности (радиальности) течения пара.

Кроме того, вероятно, на четвертой стадии процесса ($t \geq 500\ \mu c$) в зоне соприкосновения прямого и обратного течений пара образуются вихри, которые заполняют почти весь объем пузыря. Этим объясняется случайный (не повторяющимся от одного эксперимента к другому) характер распада парогазового образования.

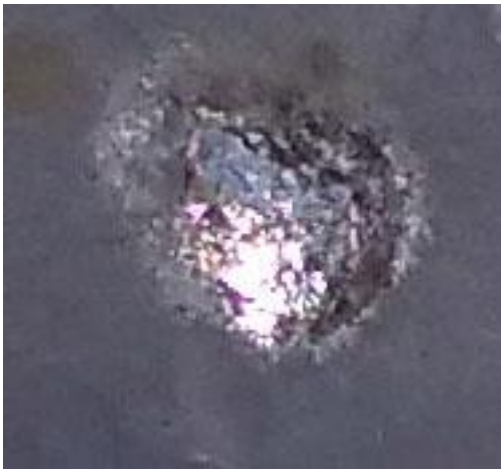


Рис. 3. Фотография кратера, полученного при воздействии на свинцовый образец, расположенный в воде, одиночного лазерного импульса с энергией 1 Дж.

Fig. 3. Photographs of craters obtained after treating of led sample been in water by a single laser pulse with energy 1 J.

Заключение

Таким образом, существенно отличие формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с одинаковыми параметрами на одинаковые образцы, окруженные воздухом и водой, определяется принципиально различным характером течения плазмы и парогазовой смеси в указанных случаях.

Библиографические ссылки

1. Барихин Б.А., Иванов А.Ю., Недолугов В.И. Скоростная голографическая киносъемка лазерной плазмы. *Квантовая электроника* 1990; 17(11): 1477-1480.
2. Butsen A., Burakov V., Kiris V., Tarasenko N. Spectroscopic characterization of laser ablation in liquids. VII International conference “Plasma physics and plasma technology” (Minsk, Belarus, September 17 – 21, 2012). Contributed papers. In two volumes. Minsk, “Kovcheg”. 2012; I: 220- 223.

References

1. Barihin B.A., Ivanov A.Yu., Nedolugov V.I. Skorostnaia gologaficheskaia kinosiemka lazernoi plazmi [Fast holographic filming of laser plasma]. *Kvantovaya elektronika = Soviet Journal of Quantum Electronics* 1990; 17(11): 1477-1480. (In Russian).
2. Butsen A., Burakov V., Kiris V., Tarasenko N. Spectroscopic characterization of laser ablation in liquids. VII International conference “Plasma physics and plasma technology” (Minsk, Belarus, September 17 – 21, 2012). Contributed papers. In two volumes. Minsk, “Kovcheg”. 2012; I: 220- 223.

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Е.О. Семенчук
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, ion_ne@mail.ru

Проведено сравнение результатов воздействия лазерного излучения на полиметилметакрилат при различных условиях: на воздухе при нормальном давлении, на воздухе при пониженном давлении и в воде. Показано, что процесс разрушения материала в указанных условиях имеет существенные отличия. В частности, при помещения облучаемого образца в атмосферу воздуха, имеющего нормальное давление, на поверхности мишени образуется и развивается кратер. Существенно, что развитие кратера протекает неравномерно: сначала увеличивается его диаметр, и только после того, как он (диаметр) становится в полтора раза больше диаметра пятна фокусировки лазерного излучния, рост кратера приобретает трехмерный характер. При расположении облучаемого образца в камере с пониженным давлением и в воде излучение лазера свободно проникает вглубь материала, что позволяет формироваться очагам пробоя в объеме образца на дефектах и неоднородностях. При этом развитие каверн, расположенных ближе к облучаемой поверхности, препятствует развитию более удаленных каверн (экранировка). При отсутствии доступа кислорода кратер на поверхности облучаемого образца не образуются. Следовательно, основным механизмом образования кратера на поверхности полиметилметакрилата при его лазерной обработке является горение пластика.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение; кратер; каверна; лазерный пробой; зона лазерного разрушения; экранировка излучения; кислород.

DESTRUCTION OF POLIMETHILMETHACRILATE DURING ACTION ON ITS SURFACE OF LASER RADIATION

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, E.O. Semenchuk
Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, ion_ne@mail

The comparison of the results of laser treating of polimethilmethacrilate sample under different conditions: in the air with normal pressure, in the air with low pressure and in water was carried out. It was shown that matter destruction process under mentioned conditions considerably differs. Specifically, on location of irradiated sample in atmosphere of air with normal pressure on the surface of the target a crater is forming and growing. It is sufficient that crater evolution proceeds not uniformly: at first its diameter grows and only then it (diameter) becomes in one and a half more then the laser radiation focusing spot diameter the crater growth assumes three-dimensional character. On location of irradiated sample in the chamber with low pressure or in the water laser radiation free penetrates deep into the material that allows to form the centers of destruction in the bulk of the target on the defects and non-homogeneities. It is sufficient that evolution of cavities placed near the irradiated surface prevents formation and evolution of more remote cavities (screening). It is pointed that on the absence of oxygen access crater on the surface of irradiated sample don't forms. Consequently, the main mechanism of formation of crater on the surface of polimethilmethacrilate during its laser treating is the plastic burning.

Keywords: pulse laser radiation; crater; cavity; laser breakdown; zone of laser destruction; screening of radiation; oxygen.

Введение

В наши дни заложены основные представления о механизмах разрушения твердых тел, находящихся в газовой среде, лазерным излучением с плотностью потока ~ 10^5 – 10^{10} Вт/см^2. Было установлено, что конечный результат воздействия лазерного излучения на материал весьма чувствителен к параметрам излучения (длине волны, пространственно-временной структуре), а также к состоянию поверхности обрабатываемого вещества и его составу; при этом внутренняя взаимосвязь перечисленных выше процессов приводит к весьма сложной картине протекания лазерной обработки материалов.

Большое внимание уделяется исследованию разрушения прозрачных твердых тел под действием лазерного излучения (ЛИ). Это объясняется широким применением прозрачных сред в лазерной технике (активные среды, системы формирования и транспортировки пучков ЛИ и др.). Значительные успехи достигнуты в использовании полиметилметакрилата (ПММА) при изготовлении полимерных матриц для активных элементов лазерных систем. Однако существенным недостатком ПММА является его невысокая лучевая стойкость. В связи с этим выявление особенностей разрушения прозрачных полимеров в различных средах и при различных режимах лазерного воздействия является актуальным. При этом исследование воздействия лазерных импульсов сложной временной формы длительностью ~ 1 мс с плотностями потока 10^6– 10^7 Вт/см^2 на образцы из ПММА представляет особый интерес по той причине, что воздействие ЛИ именно с такими параметрами приводит не только к разрушению мишени, но и изменению атомно-молекулярной структуры образца.

Эрозия металлов при лазерном разрушении происходит за счет интенсивного («взрывного») испарения вещества в ходе поглощения излучения воздействующего лазера. Однако у ПММА коэффициент поглощения для излучения видимого диапазона существенно ниже, чем у металлов (ПММА – прозрачный диэлектрик). Кроме того, ПММА горит в атмосфере кислорода.

В данной работе рассматривается динамика формирования зоны разрушения при различных

условиях воздействия лазерного излучения на образцы из ПММА, окруженные как воздухом при различном давлении, так и водой. Целью работы является определение основного механизма формирования кратера при воздействии лазерного излучения на поверхность ПММА

Методика эксперимента

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса τ ~ 1.2 мс, длина волны λ = 0.694 мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся либо в вакуумной камере, либо в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, которые позволяли строить изображение диафрагмы на поверхности образца. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр D полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж.

Для изучения пространственной и временной эволюции зоны лазерного разрушения в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической киносъемки. Образец помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера (λ = 0.694 мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что было вполне достаточно для наблюдения за развитием зоны лазерного разрушения в прозрачном диэлектрике, за ростом кратера, изменением плотности и температуры вещества в неупругой зоне, а также за процессами, протекающими в газе и плазменном облаке вблизи мишени. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Угол голографирования ограничивался конструкцией камеры и был равен ~ 10^{-2} рад, что соответствует фотографической разрешающей способности ~ 16 лин/мм. Полученные отдельные кадры голограмм сфокусированных изображений обеспечивали временное разрешение не хуже 0.8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса. Погрешность измерений показателя преломления и связанных с ним величин определялась точностью регистрации смещенных полос на восстановленных интерференционных картинах и не превышала ~ 10 % при доверительной вероятности 95 %.

Результаты и их обсуждение

Динамика лазерного разрушения образца из ПММА, окруженного воздухом, находящимся в нормальных условиях (температура ~ 300 К, давление ~ 10^5 Па) достаточно подробно описана [1]. Временные зависимости диаметра d_1, глубины h_1 и объёма V кратера имеют нелинейный характер. Рост размеров кратера сначала осуществлялся преимущественно за счет увеличения его диаметра d, а затем, когда d достигает размеров ~ 1.5D, начинается трехмерный рост кратера. При этом на первой стадии объем V изменяется по закону:

$$V = F\exp\left[C(E - E_0)\right], \qquad (1)$$

где E_0 ≈ 7 Дж; C ≈ 0.2 Дж$^{-1}$ и F = 0.05 мм^3, а на второй стадии – по закону:

$$V = V_b + A(E - E_0)^{\alpha}, \qquad (2)$$

где α ≈ 1.5; A ≈ 2 мм^3/Дж$^{3/2}$; V_b ≈ 0.5 мм^3 (последняя величина определяется объемом V, при котором происходит смена режима изменения объема).

Вышесказанному можно дать следующее объяснение. Вначале рост кратера происходит за счет однородного (и слабого) поглощения лазерного излучения в прозрачной среде. ПММА быстро размягчается, затем образуется паровой (далее парогазовый) факел, размеры которого превышают диаметр пятна фокусировки. Происходит разогрев поверхности мишени за счет теплопередачи от парогазового факела, что и способствует увеличению диаметра кратера.

Также резкость границ светового пучка приводит к большому $|grad\ T|$ по периметру пятна фокусировки. В то же время прозрачность среды приводит к малому $|grad\ T|$ в направлении оси z. Поскольку поток тепловой энергии g_t ~ – $grad\ T$, то более интенсивно нагревается периферийная (по отношению к оси системы) часть поверхности образца. При этом, так как масса испаренного вещества:

$$\Delta m = \rho h \Delta S = \Delta g_t / \beta \sim \Delta E S / L_b,$$

где L_b – удельная теплота парообразования, имеем: $S \sim \exp E/(\rho h L_b)$, что при почти постоянном h_1 (так как компонента $grad\ T$, направленная вдоль оси z, мала) хорошо согласуется с уравнением (1).

На второй стадии роста кратера поглощение лазерного излучения по оси z уже сильно размягченного и менее прозрачного ПММА увеличивается. Кроме того, после выхода границ зоны испарения за пределы пятна фокусировки излучения градиент температуры по его периметру уменьшается и со временем происходит выравнивание градиента по всему профилю кратера. Поток тепла по всем направлениям также выравнивается, и испарение становится трёхмерным. Наступает вторая стадия процесса, на которой $\Delta d \sim \Delta h$. Если считать кра-

тер сферическим сегментом (для неглубоких кратеров, образующихся в таких экспериментах $h_1 << d_1$), что допустимо в первом приближении, то $\Delta V = 4\pi R^2 \Delta R$, где R – радиус кривизны кратера.

Поскольку для процессов, обладающих осевой симметрией (а описанный процесс такой симметрией обладает), $R \sim E^{1/2}$, то имеем $V \sim E^{3/2}$, что хорошо согласуется с уравнением (2).

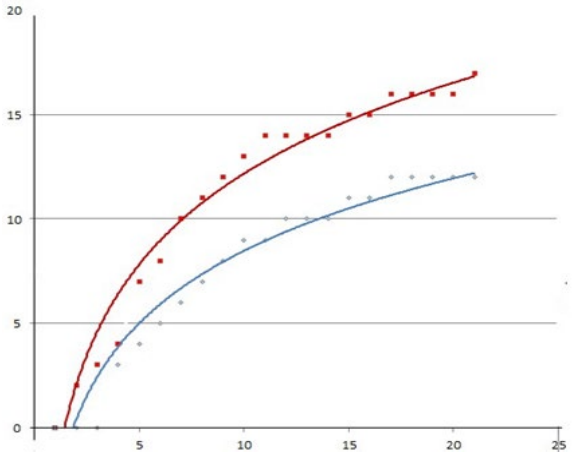


Рис. 1. Временные зависимости глубины и ширины образовавшегося кратера под действием лазерного излучения на образец из ПММА с заранее нанесенным на его поверхность черным пятном

Fig. 1. Temporal dependences of depth and width of crater formed on laser treating of PMMA sample with a black spot marked on its surface before irradiation

Принципиально иная картина наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения с аналогичными параметрами на образец из ПММА, окруженный воздухом при давлении ~ 10^{-5} Па (рис. 1). Для получения кривых использованы восстановленные с голограмм прямотеневые картины необратимо измененных зон, образовавшихся при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА при пониженном давлении окружающего мишень воздуха. Видно, что в данном случае на поверхности облучаемого образца образования макроскопической (видимой) зоны разрушения первоначально не наблюдается. Лазерное излучение беспрепятственно проходит вглубь образца и поглощается на неоднородностях (дефектах) материала. В результате внутри образца возникают и увеличиваются в размерах видимые зоны разрушения (каверн). При этом первоначально развивается каверна на большем (более грубом) дефекте вдали от облучаемой поверхности. Параллельно начинает формироваться каверна и на меньшем дефекте, расположенном ближе к облучаемой поверхности. С течением времени «ближний» дефект начинает «затенять» (экранировать) дальний, и его рост замедляется. Если «ближний» дефект выходит на поверхность, в точке выхода начинается развитие кратера. Если «ближняя» каверна располагается достаточно далеко от облучаемой поверхности, она на поверхность не выходит, и кратер не образуется.

Аналогичная картина наблюдается и при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА, расположенный в воде (рис/ 2).

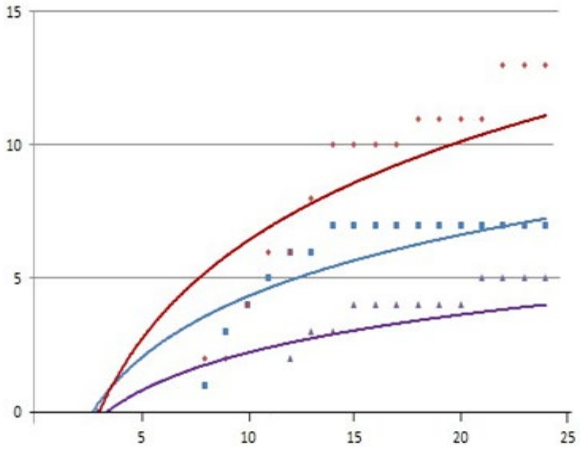


Рис. 2. Временные зависимости размеров каверн и кратера, образовавшихся под действием лазерного излучения на нечерненый образец из ПММА, расположенный в жидкости

Fig. 2. Temporal dependences of sizes of cavities and crater formed on laser treating of PMMA sample without a black spot disposed in water

Заключение

При расположении облучаемого образца в камере с пониженным давлением и в воде излучение лазера свободно проникает вглубь материала, что позволяет формироваться очагам пробоя в объеме образца на дефектах и неоднородностях. При этом развитие каверн, расположенных ближе к облучаемой поверхности, препятствует развитию более удаленных каверн (экранировка).

Таким образом, в вакууме и в воде (т.е. при отсутствии доступа кислорода), кратер не образуются. Следовательно, основным механизмом образования кратера на поверхности полиметилметакрилата является горение пластика.

Библиографические ссылки

1. Васильев С.В., Иванов А.Ю., Недолугов В.И. Динамика роста кратера и формирования упругих волн при действии на поверхность прозрачного диэлектрика миллисекундного лазерного импульса. *Квантовая электроника* 1994; 21(4): 324-328.

References

1. VasilievS.V. Ivanov A.Yu., Nedolugov V.I. Dinamika rosta kratera i formirovaniya uprugih voln pri deistvii na poverhnost prozrachnogo dielektrika millisekundnogo lasernogo impulsa [Dynamics of crater growth and elastic waves formation during action of millisecond laser on the transparent insulator surface]. *Kvantovaya Elektronika* [*Sov. J. Quantum Electron]* 1994; 21(4): 324-328. (In Russian).

МОРФОЛОГИЯ ЛАЗЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ГЕРМАНИЯ

Е.И. Гацкевич[1)], Г.Д. Ивлев[2)], Л.В. Баран[2)], С.В. Гусакова[2)]
[1)]*Белорусский национальный технический университет,*
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, gatskevich_elena@bk.ru
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
ivlev-1947@mail.ru, baran@bsu.by, husakova@bsu.by

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние импульсной лазерной обработки на морфологию тонких, в исходном состоянии аморфных, пленок германия (a-Ge:Sb) на кремнии и сапфире и тонких пленок a-GeSi:H на Si. Изучалось воздействие на данные объекты наносекундных (70 - 80 нс) импульсов излучения рубинового лазера в диапазоне плотностей энергий облучения от 0.25 до 1.1 Дж/см^2, включающим режимы частичного или полного плавления пленок. Показано, что по мере увеличения плотности энергии облучения наблюдается образование как ячеистой с характерным микронным размером овальных ячеек, так и зернистой кристаллической фазы. Средняя арифметическая неровность/шероховатость лазерно-модифицированных пленок может быть в десятки раз больше исходной.

Ключевые слова: рубиновый лазер; германий; тонкие пленки; наносекундное облучение; электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; морфология поверхности.

MORPHOLOGY OF LASER-MODIFIED THIN-FILM GERMANIUM

Elena Gatskevich[1)], Gennadii Ivlev[2)], Liudmila Baran[2)], Sophiya Gusakova[2)]
[1)]*Belarusian National Technical University,*
65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, gatskevich_elena@bk.ru
[2)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, ivlev-1947@mail.ru, baran@bsu.by, husakova@bsu.by

The influence of pulsed laser processing on the morphology and micro-dimensional relief of initially amorphous thin films (~ 0.2 μm) of a-Ge:Sb on silicon and sapphire and also a-(GeSi):H films on Si substrates has been studied. The samples studied were irradiated by a ruby laser at pulse duration of 70-80 ns. The energy density in the laser spot was varied from 0.25 to 1,1 J/cm2. Under pulsed laser treatment of each sample at given values of energy density, the phase transformations duration was controlled by means of monitoring the reflectivity dynamics of the laser-irradiated zone at the wave-length (0,53 and/or 1,06 μm) of probe radiation. The phase transformations lead to a new (polycrystalline) structural state of the films. As the irradiation energy density increases, partial or complete melting of the film, or melting of the film and substrate with following solidification were observed. Scanning Electron and Atomic Force Microscopy were used to study the structural state/morphology of the initial and laser modified surface. The formation is observed of cellular structure with a characteristic micron size of oval cells and grain crystalline phase as irradiation energy density increases. After pulsed laser treatments the arithmetic average roughness of laser-modified films can be ten times more than one in the original surfaces.

Keywords: ruby laser; germanium; thin films; nanosecond irradiation; electron microscopy; atomic force microscopy; surface morphology.

Введение

Одна из актуальных проблем полупроводниковой оптоэлектроники - создание эффективных источников света на основе германия, излучающих при комнатной температуре в ближней инфракрасной (ИК) области (λ = 1.5−1.6 мкм). На основе гетероструктур Ge/Si была получена лазерная генерация при оптической и электрической накачке [1, 2]. Однако эффективность таких лазерных структур пока остается сравнительно низкой, а методы их создания (например, сверхвысоковакуумная молекулярно-лучевая эпитаксия) усложняют кремниевую технологию. Требуется поиск альтернативных методов создания напряженных и сильно легированных слоев Ge, совместимых с кремниевой планарной технологией. В технологии создания излучателей и фотоприемников на основе германия эффективным методом может быть импульсная лазерная обработка (ИЛО) - весьма привлекательный и с научной точки зрения метод модификации полупроводниковых материалов.

В настоящей работе изучено влияние импульсного лазерного облучения (ИЛО) на морфологию поверхности тонкопленочного Ge на различных подложках. Для исследования структурных изменений поверхности использовались растровая электронная (РЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Материалы и методы исследования

Тонкие (аморфные) пленки Ge толщиной 200-250 нм формировались методом ионно-лучевого распыления мишени [3]. В качестве подложек использовались пластины сапфира (c-Al_2O_3) и пластины кремния. Сведения об образцах даны в таблице 1.

Исследуемые образцы облучались пучком рубинового лазера (длительность импульса 70-80 нс по уровню 0.5) с заданными плотностями энергии W при неоднородности ее распределения не выше ± 5% по облучаемой зоне диаметром 3-4 мм. Одновременно проводилось оптическое зондирование зоны ИЛО на λ = 0.53 и/или 1.06 мкм путем детек-

тирования отраженного от нее пробного пучка. Источником зондирующего излучения являлся лазер на стекле, активированном неодимом, работающий в режиме свободной генерации - генерации «гладкого» импульса длительностью 0.5 мс. Оба лазера работали в режиме взаимно синхронизированных одиночных вспышек. Величина W для изучения ex situ эффектов ИЛО указанными выше методами варьировалась калиброванными нейтральными фильтрами от 0.25 до 1.1 Дж/см^2.

Таблица 1. Объекты исследования

Table 1. Samples of study

Образец	Материал пленки	Содержание примеси, ат. %	Подложки
1	a-Ge:Sb	(Sb) 0.5	c-Al_2O_3 (сапфир)
2	a-Ge:Sb	(Sb) 0.5	КДБ-10 (Si)
3	a-(GeSi):H	(H) < 10	КДБ-10 (Si)

При проведении ИЛО каждого образца при заданных значениях W по динамике отражения зондирующего пучка контролировалась длительность τ_m фазовых превращений, приводящих к новому (поликристаллическому) структурному состоянию пленок, модификации их морфологии и рельефа/топографии поверхности.

Методом РЭМ исследовалось влияние импульсной лазерной обработки в разных энергетических режимах на структуру/морфологию тестируемых пленок. Применялся растровый электронный микроскоп LEO-1455 VP. Методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro исследовался микрорельеф поверхности лазерно-модифицированных, в исходном состоянии аморфных, пленок Ge:Sb и GeSi:H.

Результаты и их обсуждение

В результате РЭМ - исследования поверхности зон ИЛО в режимах детектирования обратно-рассеянных/отраженных (Signal OBSD) и вторичных электронов (SE - топографический контраст РЭМ-изображений) установлен характер изменения морфологии пленок на каждом из образцов в зависимости от величины W, определяющей термодинамику и длительность фазовых превращений. На рис. 1 приведены данные РЭМ, относящиеся к образцу 1 (τ_m = 110-230 нс). Они свидетельствуют о существенном изменении морфологии поверхности образца при ИЛО вследствие плавления пленки с последующей неориентированной кристаллизацией, в процессе которой формируется поликристаллический слой с электрически активированной примесью Sb – примесью n-типа. В процессе кристаллизации формируется ячеистая структура (W = 0.25 Дж/см^2). По мере увеличения W наблюдается образование как ячеистой (с характерным микронным размером овальных ячеек), так и зернистой морфологии кристаллической фазы.

При ИЛО пленки a-Ge:Sb на подложке кремния (образец 2) в таком же энергетическом режиме (1.1 Дж/см^2) длительность фазовых превращений, приводящих к новому структурному состоянию германия, составляет 140 нс. На рис. 2 представлены

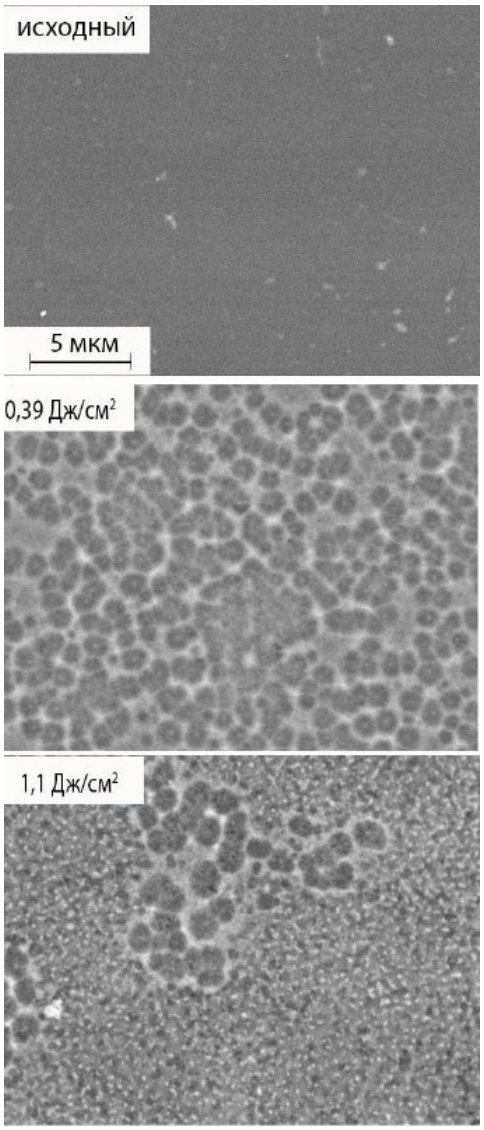


Рис. 1. Морфология поверхности зон ИЛО образца a-Ge:Sb/c-Al_2O_3

Fig.1. The morphology of the surface of pulsed laser irradited zones of a-Ge:Sb/c-Al_2O_3

микрофотографии фрагмента соответствующей зоны ИЛО. Подобная, преимущественно ячеистая, морфология кристаллизованного слоя Ge:Sb наблюдается (см. рис. 1) как следствие ИЛО пленки германия на сапфировой подложке (1) при W = 0.39 Дж/см^2 (τ_m = 150 нс), то есть, при значительно меньшей плотности энергии. Длительность фазовых превращений в обеих ситуациях практически одинакова. Такое, примерно трехкратное, различие значений W (1.1 и 0.39 Дж/см^2) получается из-за существенно разной эффективности теплоотвода от нагреваемой лазерным излучением и затем расплавленной пленки в подложку, что объясняется значительным различием коэффициентов теплопроводности материалов подложки (т.е. кремния и сапфира), которые при температуре 20 ºС составляют ~ 150 и 40 Вт/м·К, соответственно, а при Т = 1000 ºС равны 24 и 5 Вт/м·К.

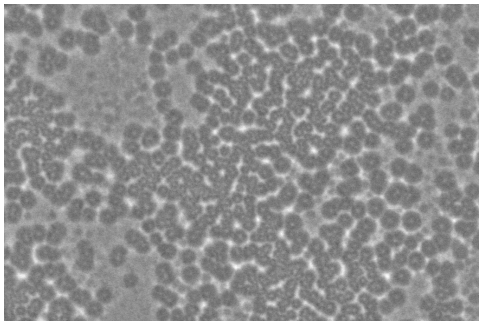


Рис. 2. Морфология поверхности зон ИЛО (W = 1.1 J/cm^2) образца a-Ge:Sb/Si

Fig. 2. The morphology of the surface of pulsed laser irradited zones of a-Ge:Sb/Si (W=1.1 J/cm^2)

Лазерно-индуцированные кинетические процессы и массоперенос, происходящие на стадиях зарождения зерен поликристалла, их роста из жидкой фазы и завершения кристаллизации, приводят к тому, что практически гладкая в исходном состоянии поверхность аморфной пленки становится рельефной - происходит структурирование поверхности.

Согласно данным АСМ средняя арифметической неровность (шероховатость) S_a исходных пленок составляет менее 3 нм. S_a зон ИЛО может быть в десятки раз больше, причем при плотностях энергии ниже порогов разрушения пленок. В качестве примера на рисунке 3 приведены АСМ - данные о степени неровности исходной (а) и модифицированной (б) пленки образца 3. Согласно результатам обработки АСМ- измерений величина S_a в том (а) и другом (б) состоянии поверхности образца составляет соответственно ~ 2 и 28 нм, то есть, она многократно возрастает вследствие лазерно-индуцированной трансформации агрегатного состояния и морфологии пленки за время фазовых превращений (~ 0.15 мкс) в последовательности аморфное состояние → расплав → поликристалл.

Заключение

При проведении исследования эффектов ИЛО методами электронной растровой и атомно-силовой микроскопии получена значительная совокупность данных, характеризующих влияние энергетического режима наносекундной лазерной обработки на структуру (морфологию) и топографию поверхности тонких, в исходном состоянии аморфных, пленок германия (a-Ge:Sb) на полупроводниковых и диэлектрических подложках. Показано, что по мере увеличения плотности энергии облучения может наблюдаться образование как ячеистой кристаллической структуры с характерным микронным размером овальных ячеек, так и зернистой кристаллической фазы (поликристалла).

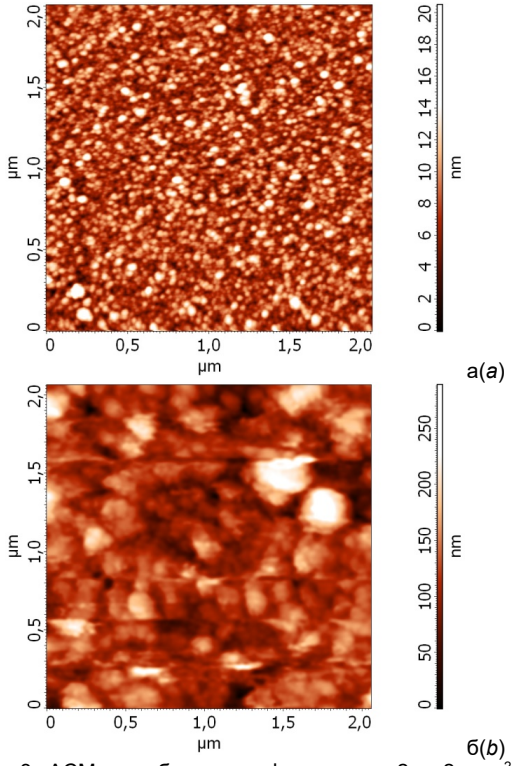


Рис. 3. АСМ - изображение фрагментов 2 × 2 мкм^2 поверхности образца 3 в исходном состоянии тонкой пленки a-(GeSi):H/Si и после ИЛО при W = 0,8 Дж/см^2 (τ_m = 145 нс)

Fig. 3. AFM - image of 2 × 2 μm^2 fragments of sample 3 surface in the initial state of a-(GeSi):H/Si and after pulsed laser irradiation at W = 0.8 J/cm^2 (τ_m = 145 ns)

Средняя арифметическая неровность (шероховатость) пленок, модифицированных импульсным лазерным облучением, может быть в десятки раз больше исходной шероховатости.

Авторы выражают благодарность Р.М. Баязитову, Р.И. Баталову и В.А. Володину за предоставленные образцы тонкопленочных структур.

Библиографические ссылки / References

1. Liu J., Kimerling L. C., Michel J. Ge-on-Si lasers for large-scale electronic-photonic integration. *Semicond. Sci. Technol.* 2012; 27(9): 094006(13).
2. Kaschel M., Schmid M., Gollhofer M., Werner J., Oehme M., Schulze J. Room-temperature electroluminescence from tensile strained double-heterojunction germanium pin LEDs on silicon substrates. *Solid-State Electron.* 2013; 83: 87-91.
3. Batalov R.I., Bayazitov R.M., Faizrakhmanov I.A., Lyadov N. M., Shustov V. A., Ivlev G. D. Pulsed laser annealing of highly doped Ge:Sb layers deposited on different substrates. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016; 49(39): 395102(7).

.

АДДИТИВНЫЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАГРЕВА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

С.В. Егоров, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников, К.И. Рыбаков, А.А. Сорокин, В.В. Холопцев, Ю.В. Быков
Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Россия
egr@ipfran.ru, aeremeev@ipfran.ru, plotnikov@ipfran.ru, rybakov@ipfran.ru, asorok@ipfran.ru, holo@ipfran.ru, byk@ipfran.ru

Рассмотрены возможности использования электромагнитного излучения миллиметрового диапазона для аддитивного изготовления биосовместимых керамических изделий. Порошковые компакты из гидроксиапатита и оксида циркония, стабилизированного 3% оксида иттрия, спечены до близких к теоретическим плотностей при их объемном нагреве СВЧ излучением с частотой 24 ГГц за значительно более короткие времена, чем при традиционном методе нагрева. Продемонстрирована возможность уплотнения порошковых слоев гидроксиапатита сфокусированным пучком излучения частотой 263 ГГц.

Ключевые слова: аддитивные технологии; микроволновый нагрев; гиротрон, биокерамика.

ADDITIVE MANUFACTURING OF CERAMICS BY MILLIMETER-WAVE HEATING

S.V. Egorov, A.G. Eremeev, I.V. Plotnikov, K.I. Rybakov, A.A. Sorokin, V.V. Kholoptsev, Yu.V. Bykov
Federal Research Center Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences 46 Ul'yanov Str., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,
egr@ipfran.ru, aeremeev@ipfran.ru, plotnikov@ipfran.ru, rybakov@ipfran.ru, asorok@ipfran.ru, holo@ipfran.ru, byk@ipfran.ru

Additive manufacturing of ceramic articles making use of concentrated energy flows attracts the research interest worldwide. Uniform volumetric sintering of 3D-printed structures and layer-by-layer sintering by focused millimeter-wave radiation appear to be promising methods of additive manufacturing. This paper describes the studies of fast millimeter-wave sintering of yttria-stabilized zirconia and hydroxyapatite ceramics. Coefficients of the millimeter-wave absorption and their temperature dependencies are determined for the frequency range 24 – 200 GHz and for the temperature range 20 – 1300 °C. Near-full densities of both compositions were obtained by 24 GHz millimeter-wave sintering with a heating rate of 50 – 100 °C/min and zero hold time. Using a gyrotron millimeter-wave source operating at a frequency of 263 GHz with an output cw power up to 1 kW and the purposely designed electrodynamic focusing structures, intensities of up to 20 kW/cm^2 have been achieved, which was sufficient for fast localized heating of ceramic layers to the solidification temperature. Due to short duration of the millimeter-wave sintering process (which is reduced by a factor of 10^2 – 10^3 compared with the conventional process), the sintered samples had finer microstructure, yet their microhardness and fracture toughness were comparable to those of the conventionally sintered counterparts.

Keywords: additive manufacturing; millimeter-wave heating; gyrotron; bioceramics.

Введение

Аддитивные технологии (АТ) все более широко используются в различных отраслях современного производства, таких как автомобильная и аэрокосмическая промышленность, машиностроение, биомедицинские приложения, благодаря преимуществам АТ перед традиционными технологическими методами, основанными на удалении материала из исходной заготовки (см обзор [1]).

До недавнего времени методы АТ использовались в основном для изготовления изделий из разнообразных полимеров и металлических порошков. Возникший в последние годы интерес к использованию методов АТ для изготовления изделий из керамических/композиционных материалов обусловлен в значительной степени тем, что традиционные методы сталкиваются с большими трудностями при изготовлении изделий сложной геометрической формы из материалов, характеризующихся высокой твердостью и склонностью к хрупкому разрушению. Основные принципы и подходы метода АТ, развитые и используемые для изготовления изделий из полимеров и металлических порошков, остаются в целом неизменными при работе с керамическими/композиционными материалами [2]. Технологические подходы могут быть отнесены к одному из двух направлений. В одном случае первоначально методом 3D-печати по разработанной CAD-модели создается объемное «сырое» изделие заданной конфигурации; затем его спекание осуществляется выдержкой в печи в течение нескольких часов при температурах, как правило, значительно превышающих 1000 °C. Другой подход заключается в послойном изготовлении изделия. В этом случае, отверждение содержащих керамическую составляющую слоев, последовательно наносимых тем или иным способом, происходит путём локального нагрева концентрированным потоком энергии – в большинстве случаев лазерным излучением.

Использование микроволнового (МВ) излучения для консолидации керамических изделий, изготавливаемых методом АТ, представляется перспективным альтернативным методом. Объемное поглощение МВ излучения частот порядка и более 30 ГГц в большинстве представляющих интерес для практики керамических материалах делает возможным быстрый, не ограниченный процессом теплопроводностного переноса энергии, нагрев изделий, приводя к значительному сокращению времени высокотемпературной стадии спекания материалов. Высокая пространственная однородность плотности излучения на частотах порядка и более 30 ГГц в рабочих камерах существующих гиротронных комплексов, использующих в качестве источников излучения гиротроны с выходной мощностью в единицы и десятки киловатт, обеспечивает быстрый и однородный объёмный нагрев до температур, достаточных для спекания изделий из керамических и композиционных материалов с характерными размерами несколько десятков сантиметров [3].

С другой стороны, в гиротронных комплексах киловаттной мощности на частотах порядка и свыше 250 ГГц МВ излучение может быть сформировано с помощью квазиоптических устройств в волновой пучок с характерными поперечными размерами порядка единиц миллиметров и интенсивностью порядка 10^4 Вт/см^2 [4]. Это делает актуальными исследования возможностей использования сфокусированного МВ излучения в процессах послойного создания изделий сложной конфигурации путем последовательного локального отверждения слоёв спеканием или сплавлением порошковых композиций.

В настоящей работе обсуждаются первые результаты исследования возможностей использования МВ излучения в процессах уплотнения порошков и порошковых компактов гидроксиапатита и диоксида циркония.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовались порошки гидроксиапатита (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ марки ГАП-85д (НПО Полистом, Россия) и диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия (3YSZ), (TZ-3YE Tosoh, Япония). Средний размер частиц порошка 3YSZ составлял 40 нм, удельная поверхность равнялась 16±3 м^2/г. Порошок гидроксиапатита имел размеры частиц от 0.7 до 2 мкм с удельной поверхностью 3 – 10 м^2/г.

Методом одноосного прессования при давлении 200 МПа из порошков без использования связующих компонентов компактировались диски диаметром 8 мм и толщиной порядка 2,5 мм. Относительные плотности полученных компактов равнялись 48.3% (3YSZ) и 48.0% (ГА) от теоретических значений плотности, равных 6.05 г/см^3 и 3.16 г/см^3, соответственно.

Эксперименты по спеканию и измерению коэффициента поглощения МВ излучения с частотой 24 ГГц проводились на гиротронных комплексах мощностью 2.5 и 5 кВт [3]. Компактированные диски спекались в рабочей камере гиротронных комплексов при атмосферном давлении. Компакты располагались в средней части сквозного канала диаметром 10 мм, просверленного в блоке из слабо поглощающего пористого оксида алюминия (AL-30, ZIRCAR Ceramics, США). Температура компактов измерялась неэкранированной термопарой, головка которой заводилась в канал, просверленный в центре компакта до середины его толщины. Постоянная скорость нагрева компактов до заранее предустановленной температуры обеспечивалась автоматическим управлением поступающей в рабочую камеру МВ мощностью. Для сравнения характеристик и результатов микроволнового и традиционного спекания часть образцов нагревались в печи резистивного нагрева «Термокерамика».

Плотности спеченных образцов определяли методом Архимеда по результатам их взвешивания в дистиллированной воде. Микроструктуру спеченных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LV. Микротвердость и трещиностойкость спеченных образцов измеряли на механическом тестере «Struers Duramin-5». Перед измерениями одну сторону спеченных образцов сошлифовывали на глубину порядка 100 мкм и затем полировали алмазной пастой.

Нагрев порошковых слоев материала ГА сфокусированным излучением проводился на гиротронной установке, работающей на частоте 263 ГГц [4].

Результаты и их обсуждение

Для исследования зависимостей коэффициентов поглощения МВ излучения частоты 24 ГГц в порошковых компактах ГА и 3YSZ от температуры нагрева использовался калориметрический метод, в котором поглощенная в нагреваемом материале МВ мощность определялась на основе данных о разности скоростей нагрева и охлаждения и плотности падающей на компакты МВ мощности при ее выключении в моменты достижения заранее заданных значений температур. Величина коэффициента поглощения компактов ГА возрастает от 0.15 см$^{-1}$ до 2.00 см$^{-1}$ при увеличении температуры компактов от 440 °С до 1100 °С. В компактах 3YSZ рост коэффициента поглощения составил от 0.22 см$^{-1}$ до 1.99 см$^{-1}$ при изменении температуры в диапазоне 390 – 1300 °С.

В диапазоне частот 100 – 200 ГГц диэлектрические свойства ГА определялись с использованием спектрометра на основе высокодобротного (Q_0 ~ 10^6) открытого резонатора Фабри-Перо. Результаты измерений показывают, что тангенс диэлектрических потерь tg δ увеличивается с ростом плотности материала почти в 2 раза. При начальной относительной плотности сырого образца 48% величина tg δ на частоте 180 ГГц равнялась $4.5\cdot10^{-3}$, а при плотности 98% величина tg δ составляла $8.3\cdot10^{-3}$. При этом показатель преломления в указанном интервале плотностей изменялся линейно от 1.68 до 3.07. Используя полученные данные, в качестве оценки сверху коэффициента поглощения интенсивности излучения на частоте 180 ГГц в насыпном порошке ГА при комнатной температуре можно получить величину порядка 0.5 см$^{-1}$.

Результаты измерения диэлектрических потерь при фиксированной плотности образца ГА в зависимости от частоты излучения f указывают на слабую зависимость tg δ (f) в исследуемом диапазоне

частот. Так, для образца с относительной плотностью 70% при изменении частоты электромагнитного излучения от 108 ГГц до 190 ГГц величина tg δ изменялась от $3.3 \cdot 10^{-3}$ до $4.5 \cdot 10^{-3}$, а показатель преломления равнялся 2.39 во всем интервале частот.

На рис. 1 приведены графики зависимостей относительных плотностей компактов ГА и 3YSZ от температуры их спекания при МВ нагреве на частоте 24 ГГц и при традиционном нагреве (ТН) в резистивной печи. При МВ спекании образцы нагревались со скоростью 50 °С/мин (ГА) и 100 °С/мин (3YSZ) до заданного значения температуры и спекались без изотермической выдержки. При традиционном спекании скорость нагрева образцов обоих составов равнялась 2 °С/мин; время изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева составляло 2 ч (ГА) и 0.5 ч (3YSZ).

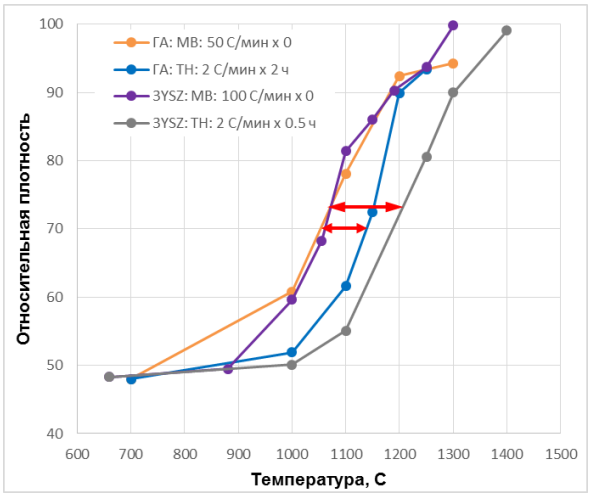


Рис. 1. Зависимости относительной плотности компактов ГА и 3YSZ от температуры их МВ и традиционного спекания

Fig. 1. Relative density of hydroxyapatite and 3YSZ compacts vs. temperature at microwave and conventional sintering

Приведенные результаты показывают, что спекание обоих материалов значительно ускоряется в случае МВ нагрева. Одинаковые значения плотности достигаются при МВ нагреве при температурах примерно на 100 градусов меньших, чем при традиционном нагреве, несмотря на существенно более короткое время процесса спекания и отсутствие изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева. В выполненных экспериментах время достижения относительной плотности порядка и более 95 % от теоретического значения при микроволновом нагреве было в 10^2 – 10^3 раз меньше времени спекания при традиционном нагреве.

В результате значительного сокращения времени спекания и отсутствия изотермической выдержки микроструктуры образцы обоих материалов, спеченные при МВ нагреве, имеют более дисперсную микроструктуру. Средний размер зерна в образце ГА, спеченном при МВ нагреве до относительной плотности порядка 94,0%, равен 3 мкм. Микроструктура образца ГА, полученного при традиционном нагреве (плотность 93,4%), представляет собой плотную упаковку участков сплавленного материала, имеющих нерегулярную форму и характерные размеры порядка 10 – 15 мкм. Средний размер зерна в образце 3YSZ, спеченном при МВ нагреве до относительной плотности 99.8%, равен 0.5 мкм. Частицы в образце 3YSZ, полученном при традиционном нагреве (плотность 99.1%), имеют примерно тот же средний размер. При этом частицы сплавлены между собой в агломераты размером 2 – 3 мкм.

Результаты измерений микротвердости по Виккерсу H_μ и трещиностойкости K_{1C} образцов, спеченных при быстром МВ и традиционном нагреве, приведены в таблице 1. Измерения на образцах ГА проводились при нагрузке 0.3 кг, на образцах 3YSZ – при нагрузке 1.0 кг. Механические характеристики измерялись на пяти образцах. На каждом из образцов выполнялось пять измерений.

Таблица 1. Результаты исследований механических свойств спеченных компактов ГА и 3YSZ

Table 1. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and 3YSZ compacts

Материал:	Относительная плотность (%)	H_μ, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$
ГА: МВ	95.1	4.6	0.7
ГА: ТН	93.4	4.5	0.6
3YSZ: МВ	98.6	13.5	2.8
3YSZ: ТН	99.1	13.6	3.1

Из сравнения приведенных результатов следует, что величины микротвердости и трещиностойкости в образцах ГА и 3YSZ, полученных при быстром МВ нагреве, практически совпадают с соответствующими характеристиками образцов, полученных при традиционном нагреве, несмотря на меньшее в 10^3 раз время спекания.

Нагрев порошковых слоев ГАП сфокусированным излучением проводился на гиротронной установке, работающей на частоте 263 ГГц с регулируемой мощностью до 1 кВт [4]. Квазиоптическая система транспортировки поступающего в рабочую камеру излучения обеспечивала фокусировку излучения в пятно с поперечным сечением порядка 2,5 мм, что соответствовало максимальной плотности мощности 20 кВт/см^2. Нагреваемый порошок свободно насыпался в тигель из теплоизолирующего материала из AL_2O_3 (AL-30, ZIRCAR Ceramics, США) с внешними размерами 57×21×12 мм, размер углубления для насыпки порошка составлял 57×12×2.5 мм. Тигель с насыпанным порошком помещался в рабочую камеру так, чтобы поверхность порошка находилась близко к фокальной плоскости сфокусированного пучка излучения. Система перемещения тигля относительно положения фокального пятна обеспечивала сканирование пучка по порошку в одном направлении. Степень нагрева и консолидации порошковых слоев наблюдалась при помощи оптической камеры.

На рисунке 2 показан результат нагрева порошка, перемещавшегося со средней скоростью 0.46 мм/с, пучком излучения с плотностью мощности порядка 2 кВт/см^2 (выходная мощность гиротрона

100 Вт). Перемещение тигля с порошком начиналось после нагрева порошка в области фокального пятна до температуры оптически наблюдаемого свечения; время ожидания нагрева составило около 5 секунд.

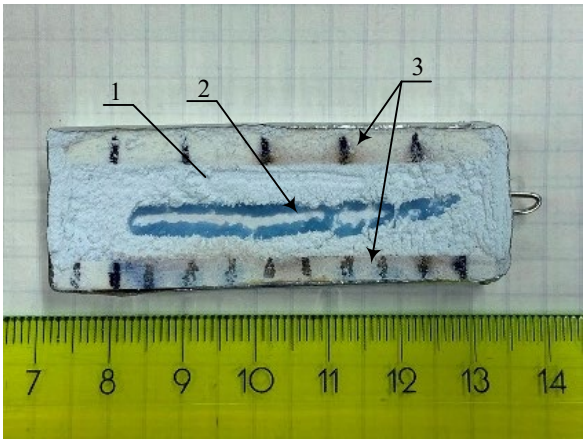


Рис. 2. Результат нагрева порошкового слоя ГА сканирующим сфокусированным излучением с частотой 263 ГГц и плотностью мощности 2 кВт/см^2:
1 – слой порошка; 2 – консолидированная часть порошка; 3 – тигель

Fig. 2. Result of heating of a hydroxyapatite powder layer using a scanning focused 263 GHz millimeter-wave radiation beam with an intensity of 2 kW/cm^2: 1 – powder layer, 2 – consolidated portion of the powder; 3 – crucible

Как видно из рис. 2, в результате нагрева произошла локализованная консолидация порошка по всей его глубине в области, подвергшейся воздействию сфокусированного МВ излучения. Ширина локализованной области составила 3 – 5 мм, что соответствует размеру пятна сфокусированного излучения.

Заключение

Результаты проведенных экспериментальных исследований демонстрируют принципиальную возможность использования МВ излучения различных частотных диапазонов для реализации аддитивных методов получения керамических материалов как при объемном нагреве компактов, так и при консолидации порошковых слоев сканирующим сфокусированным МВ пучком.

Величины коэффициента поглощения МВ излучения для двух диапазонов частот, 24 и 100 – 200 ГГц, свидетельствуют об объемном поглощении МКВ излучения в ГА и 3YSZ.

Близкие к теоретической плотности порошковых компактов ГА и 3YSZ достигаются при МВ нагреве при температурах примерно на 100 °С меньших, чем при традиционном нагреве, несмотря на сокращение времени нагрева на 2 – 3 порядка и отсутствие изотермической выдержки при максимальной температуре спекания.

В результате сокращения времени нагрева микроструктура обоих материалов, спеченных при МВ нагреве, является более дисперсной по сравнению с традиционно спеченными. Величины микротвердости и трещиностойкости материалов, спеченных при МВ и традиционном нагреве, практически идентичны при близкой конечной плотности, несмотря на значительное различие в режимах нагрева.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11045.

Библиографические ссылки / References

1. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* 2018; 143: 172-196.
2. Chen Z., Li Z., Li J., Liu Ch., Lao Ch., Fu Y., et al. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society* 2019; 39 (4): 661-687.
3. Bogdashov A.A., Bykov Yu.V., Denisov G.G., Eremeev A.G., Glyavin M.Yu., Kalynova G.I., et al. 24-84-GHz gyrotron systems for technological microwave applications. *IEEE Transactions on Plasma Science* 2004; 32(1): 67-72.
4. Glyavin M.Yu., Morozkin M.V., Tsvetkov A.I., Lubyako L.V., Golubiatnikov G.Yu., Kuftin A.N., et al. Automated microwave complex on the basis of a continuous-wave gyrotron with an operating frequency of 263 GHz and an output power of 1 kW. *Radiophysics and Quantum Electronics* 2016; 58(9): 639-648.

ДИНАМИКА ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ И МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiAlN/Si ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ

Г.Д. Ивлев, В.А. Зайков, И.М. Климович, О.Р. Людчик
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь
ivlev@bsu.by, valery48@tut.by, imklimovich@bsu.by, lyudchik@bsu.by

Тонкие пленки TiAlN (0.5 мкм), сформированные на подложках кремния методом магнетронного распыления составной мишени, облучались одиночными наносекундными (70 нс) импульсами рубинового лазера с целью изучения динамики отражательной способности R облучаемой зоны на длинах волн зондирующего излучения $\lambda_1 = 0.53$ и $\lambda_2 = 1.06$ мкм и морфологии облученных зон. Наблюдается возрастание R на λ_1 и одновременное уменьшение на λ_2 с усилением эффекта по мере повышения плотности энергии облучения W в интервале 0.6-0.9 Дж/см^2, ограниченном сверху порогом лазерной абляции нитрида ~ 1 Дж/см^2. Лазерно-индуцированные термические напряжения в модифицируемом слое TiAlN приводят к образованию в нем сетки трещин. При повышении W формируется более развитой сетчатая/ячеистая структуры пленки с меньшим средним размером ячеек.

Ключевые слова: рубиновый лазер; пленка TiAlN/Si; лазерное облучение; импульсный нагрев; отражательная способность; модификация структуры.

REFLECTIVITY DYNAMICS AND MODIFICATION OF TiAlN/Si THIN FILMS UNDER PULSED LASER HEATING

G.D. Ivlev, V.A. Zaikov, I.M. Klimovich, O.R. Juidchik
Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus
ivlev@bsu.by, valery48@tut.by, imklimovich@bsu.by, lyudchik@bsu.by

TiAlN thin films (0.5 μm) on silicon substrates have been prepared by magnetron sputtering of a composite target and were irradiated by single nanosecond (70 ns) ruby laser pulses in order to study the dynamics reflectivity R of the laser-irradiated zone at the wave-lengths $\lambda_1 = 0.53$ and $\lambda_2 = 1.06$ μm of probing radiation and morphology of the irradiated zones. It is observed a R increase at λ_1 with simultaneous decrease at λ_2 with the intencification of this effect as far as the irradiation energy density W grows in the range at 0.6 to 0.9 J/cm^2 an limited by the upper level at ~ 1 J/cm^2 for the laser nitride ablation threshold. Laser- initiated thermal stresses in the modified TiAlN layer evoke the formation of cracks net inside it/ It is formed a more extended cell/net structure of the film with smaller average size of cells at the W increase.

Keywords: ruby laser; TiAlN/Si film; laser irradiation; pulsed heating; reflectivity; structure modification.

Введение

Нитридное соединение TiAlN известно в качестве материала защитных покрытий [1] и износостойких упрочняющих слоев, формируемых в технологии производства режущих инструментов [2, 3]. Исследование эффектов импульсной лазерной обработки (ИЛО) тонких слоев/пленок этого материала позволяет выяснить особенности трансформации их состояния в экстремальных термодинамических условиях [4 – 8]. В наносекундных режимах ИЛО, в частности излучением CO_2-лазера (100 нс, $\lambda = 10.6$ мкм), изучалось поведение композиционных покрытий из чередующихся тонких слоев TiAlN/TiN [7]. Проводилось сравнительное исследование [8] устойчивости/деградации ряда нитридных соединений (TiAlN, TiCN и TiN) термоудару лазерного УФ- излучения ($\lambda = 213$ нм) при длительности импульса менее 6 нс при плотностях энергии облучения W выше энергетических порогов W_a лазерной абляции тестируемых материалов. В данной работе изучались эффекты взаимодействия наносекундного излучения рубинового лазера ($\lambda_{ИЛО} = 694$ нм, $W \le W_a$) с тонкими пленками TiAlN на кремнии. Исследование проводилось с применением оптической диагностики процессов ИЛО in situ на двух длинах волн путем детектирования отраженных от модифицируемой области образцов TiAlN/Si потоков зондирующего излучения (ЗИ). Морфология пленки, модифицированной в разных режимах ИЛО, изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Эксперимент

Формирование пленок проводилось методом магнетронного распыления составной мишени (содержащей в титановой основе цилиндрические вставки из алюминия) в аргон-азотной атмосфере при давлении газовой смеси $7{,}0 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре подложки 220 °C. Скорость напыления пленок составляла 0.05 мкм/мин. Непосредственно перед напылением пленок TiAlN производилась ионная (Ar^+) очистка подложек Si(100). Аналогичные пленки формировались также на очищенных подложках из стекла для последующего тестирования оптических свойств TiAlN. Элементный состав получаемых слоев TiAlN/Si(100) согласно измерениям РОР ионов He^+ (установка AN-2500 HVEE), характеризуется атомарным содержанием Ti – 34.69 %, Al – 31.61, азота – 33.69 и кислорода – 0.01%.

Исследование эффектов ИЛО пленок проводилось в экспериментальных условиях [9, 10] с при-

менением рубинового лазера, работавшего в режиме генерации одиночных импульсов излучения длительностью ~ 70 нс по уровню 0.5. Согласно схеме экспериментальной установки [11] в центральную область зоны ИЛО (диаметр 4 мм) направлялся сфокусированный в пятно ~ 1 мм пучок ЗИ p-поляризации (угол падения 40˚), содержащий совмещенные аксиально пучки излучения с λ_1 = 0.53 и λ_2 = 1.06 мкм. Отраженные потоки ЗИ с λ_1 и λ_2 пространственно разделялись светоделительным элементом и воспринимались фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) ЭЛУ-ФТС (λ_1) и ЭЛУ-ФТК (λ_2), сигналы с которых подавались на входы двухканального цифрового осциллографа В-424. Величина W варьировалась ослабляющими нейтральными фильтрами в интервале 0.2-1.6 Дж/см^2. Состояние зон ИЛО изучалось визуально и под микроскопом. Для исследования микроструктуры исходных и лазерно-модифицированных слоев TiAlN/Si применялся растровый электронный микроскоп Hitachi S-4800.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным спектрофотометрических измерений, выполненных на тестовых образцах TiAlN/стекло в интервале длин волн 0.35-1.0 мкм максимальный по спектру коэффициент пропускания пленки нитрида толщиной d_1 = 0.2 мкм $T_{d1}(\lambda)$ составляет немногим более 4% на λ = 0.45-0.48 мкм. Пленка большей толщины (d_2 = 0.5 мкм) практически не пропускает излучение видимой и ближней инфракрасной областей спектра ($T_{d2} \le 10^{-4}$ %) и характеризуется величинами отражательной способности 28% ($\lambda_{ИЛО}$), 16 (λ_1) и 40% (λ_2). Коэффициент пропускания $T_{d1}(\lambda)$ на этих длинах волн равен 2.05 %, 3,74 и 0.032 % соответственно.

Используя эти данные, оценили десятичный показатель поглощения излучения в слое нитрида $\alpha(\lambda)$. Он составляет порядка 10^5 см$^{-1}$ на $\lambda_{ИЛО}$ и λ_1 и ~ $2\cdot10^5$ см$^{-1}$ на λ_2. Из оценок величины α ($\lambda = \lambda_{lp}$) следует, что в условиях ИЛО пленки TiAlN/Si глубина α^{-1} проникновения в нее лазерного излучения (ЛИ) примерно в 5 раз меньше величины d_2. Таким образом, рассматриваемые далее эффекты ИЛО фактически связаны с наносекундным действием поверхностного источника тепла при поглощении лазерного излучения. При этом длина тепловой диффузии в образце на высокотемпературной стадии ИЛО по оценке приближается к толщине пленки нитрида 0.5 мкм. Поэтому на этой стадии ИЛО основная часть поглощаемой энергии ЛИ приводит к нагреву именно пленки с возникновением в ней высокого температурного градиента при незначительном отводе тепла в подложку Si.

Как следует из осциллограмм (рис. 1), в этой ситуации при плотностях энергии выше 0.3 Дж/см^2 наблюдается термостимулированное импульсным нагревом пленки изменение ее отражательной способности на длинах волн ЗИ во время действия ЛИ. В сравнении с начальными коэффициентами отражения ($R_{i\lambda1}$ и $R_{i\lambda2}$) $R_{\lambda1}(t)$ возрастает, а $R_{\lambda2}(t)$ уменьшается, соответственно, до экстремальных значений $R_{max\lambda1}$ и $R_{min\lambda2}$. Наблюдаемый эффект усиливается по мере повышения W, то есть достигаемой температуры поверхности образца. Так, соотношение $R_{max\lambda1}/R_{i\lambda1}$, равное 1.22 при W = 0.39 Дж/см^2, возрастает до 1.34 (0.57 Дж/см^2) → 1.45 (0.66) → 1.54 (0.71) и 1.76 (0.88 Дж/см^2), причем максимум $R_{\lambda1}(t)$ в процессе ИЛО достигается несколько позже момента пиковой мощности ЛИ - ко времени достижения наибольшей температуры поверхности пленки. Изменение отношения $R_{min\lambda2}/R_{i\lambda2}$ в динамике $R_{\lambda2}(t)$ выражено слабее в той же последовательности задаваемых значений W: $R_{min\lambda2}/R_{i\lambda2}$ = 0.85 (0.39) → 0.80 (0,57) → 0.74 (0.66) → 0.77 (0.71) → 0.78 (0.88 Дж/см^2).

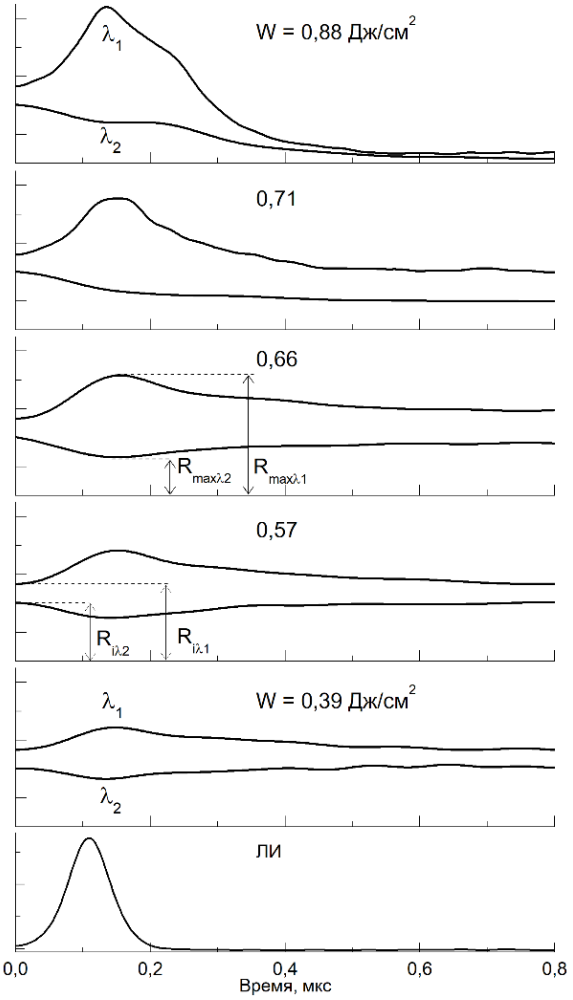


Рис. 1. Осциллограммы выходных сигналов ФЭУ, описывающие динамику отражательной способности пленки TiAlN/Si на длинах волн зондирующего пучка 0.53 (λ_1) и 1.06 мкм (λ_2) в условиях воздействия моноимпульсного излучения рубинового лазера при ряде значений плотности энергии в лазерном пятне

Fig. 1. Oscillograms of the of photoelectronic multiplier output signals describing the reflectivity dynamics of TiAlN/Si film at the probing beam wavelengths of 0.53 (λ1) and 1.06 μm (λ2) under the conditions of the ruby laser monopulse irradiation at a number of the energy density values in the laser spot

При плотностях энергии 0.39 и 0.57 Дж/см^2 после окончания действия импульса ЛИ - на стадии диссипации тепловой энергии, введенной в пленку, коэффициенты отражения $R_{\lambda1}(t)$ и $R_{\lambda2}(t)$ за время t < 1 мкс восстанавливаются практически до исходных значений, то есть в этих режимах облучения системы TiAlN/Si идентифицируется обратимое изменение оптических характеристик нитридной

пленки. Их необратимое изменение в результате ИЛО наблюдается при дальнейшем повышении W – с достижением модификации состояния/морфологии пленки, более выраженной вследствие воздействия ЛИ с плотностью энергии 0.88 Дж/см^2, приближающейся к энергетическому порогу абляции материала пленки W_a ~ 1 Дж/см^2.

В сравнении с ситуацией лазерно-индуцированного плавления кремния [10] характер изменения отражательной способности пленки TiAlN/Si при плотностях энергии ИЛО ниже 1 Дж/см^2 (рис. 2) свидетельствует скорее о стабильности твердофазного состояния нитрида во время действия ЛИ.

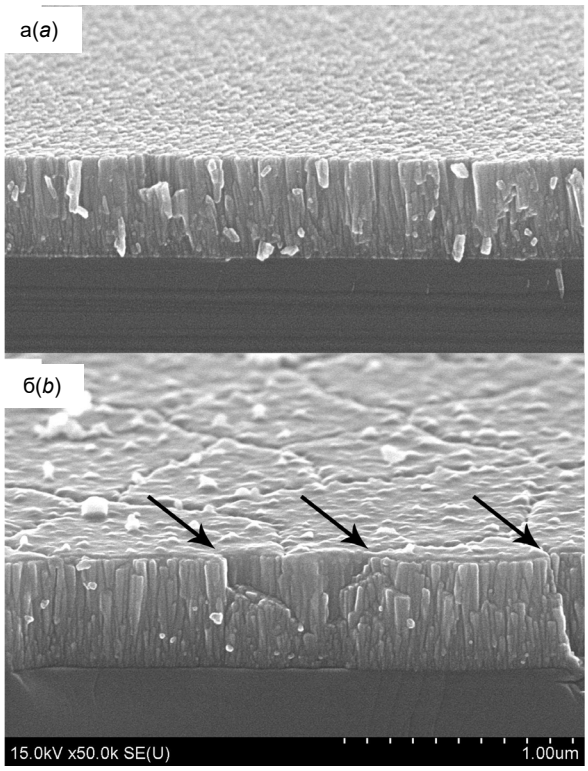


Рис. 2. РЭМ- изображение сколов образца TiAlN/Si при наклонной ориентации его по отношению к сканирующему электронному пучку – с исходной пленкой (а) и модифицированной при плотности энергии лазерного облучения 0,9 Дж/см^2 (б). Стрелками указаны фрагменты трещин, попавшие в плоскость скола пленки.

Fig.2. Cross-sectional SEM-images of TiAlN/Si specimen at its inclined orientation in relation to the scanning electron beam - with the initial film (*a*) and modified at the laser irradiation energy density of 0.9 J/cm^2 (*b*). The arrows indicate the fragments of cracks in the film cross section.

Наблюдаемая динамика отражения ЗИ от пленки в процессе ИЛО системы TiAlN/Si обусловлена термостимулированным изменением комплексного показателя преломления бинарного нитрида на длинах волн ЗИ при его неизменном агрегатном состоянии. Эффект усиливается по мере повышения W и соответствующего увеличения степени импульсного нагрева, не превышающей, однако, температурный предел термодинамической стабильности твердого состояния нитрида. Достижение/преодоление этого предела (W ≥ 1 Дж/см^2) приводит к абляции TiAlN – к частичному или полному удалению пленки с подложки, поверхность которой при этом не разрушается.

РЭМ-изображение сколов образца TiAlN/Si (рис. 2) свидетельствует о столбчатой микроструктуре пленки. Средний поперечный диаметр столбцов в направлении к поверхности увеличивается от 23-25 до 47-50 нм. Ячеистая/сетчатая (снимок «б») морфология модифицированной пленки есть следствие образования сетки трещин слоя TiAlN в процессе релаксации термических напряжений, вызванных температурным градиентом порядка 10^7 К/см, возникающим в слое при ИЛО.

Эффект образования сетки трещин усиливается с повышением W, то есть достижением большей максимальной температуры поверхности пленки и размера ячеек при W → 0.9 Дж/см^2 (~ 1.8 мкм; W = 0.6-0.65 Дж/см^2), то есть к более развитой ячеистой. Аналогичные особенности лазерной модификации нитридных пленок установлены при РЭМ-исследовании эффектов воздействия пикосекундных импульсов излучения второй гармоники Nd:YAG лазера на пленки TiN/Si(111) толщиной 2.6 мкм [6]. Формирование сетки трещин с субмикронными ячейками наблюдалось при более высокой в сравнении с нашей ситуацией величиной W = 5.9 Дж/см^2 в лазерном импульсе длительностью 40 пс (λ_{lp} = 532 нм).

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что в определенном интервале плотностей энергии ИЛО системы TiAlN/Si инициируемые в ней теплофизические процессы приводят к разной динамике отражательной способности TiAlN на длинах волн видимой (λ_1) и ближней инфракрасной (λ_2) областей спектра.

Изменение коэффициентов отражения – возрастание на λ_1 и уменьшение на λ_2, связанное с температурной зависимостью комплексного показателя преломления материала пленки, усиливается по мере повышения энергии лазерного облучения и, соответственно, достигаемой температуры поверхности образца.

Стимулированные лазерным воздействием теплофизические процессы, происходящие в пленке TiAlN при неизменном (твердофазном) агрегатном состоянии нитрида приводят к специфической модификации пленки – к ее новой, ячеистой (сетчатой) морфологии из-за образования системы трещин на стадии релаксации термических напряжений, возникающих во время действия лазерного импульса.

Повышение плотности энергии ИЛО приводит к более развитой ячеистой структуры модифицированного слоя TiAlN с меньшим средним размером ячеек.

Библиографические ссылки

1. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик М.К., Дуб С.Н. и др. Микро- и нанокомпозитные защитные покрытия на основе Ti−Al−N/Ni−Cr−B−Si−Fe, их структура и свойства. *ЖТФ* 2011; 81: 124-131.
2. Leyendecker T., Lemmer O., Esser S., Ebberink J. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 1991; 48: 175.

3. Vetter J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application. *Surface and Coatings Technology* 1995; 719: 76-77.
4. Deng J., Li S., Xing Y., Li Y. Studies on thermal shock resistance of TiN and TiAlN coatings under pulsed laser irradiation. *Surface Engineering* 2014; 30: 195–203.
5. Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J. Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN. *Appl. Phys. A* 2005; 81: 933-937.
6. Gakovic B., Trtica M., Batani D., Desai T., Panjan P., Vasiljević-Radović D. Surface modification of titanium nitride film by a picosecond Nd: YAG laser. *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* 2007; 9: S76–S80.
7. Gakovic B., Trtica M., Radak B., Petrović S., Panjan P., Čekada M. et.al. Modification of multilayered TiAlN/TiN coating by nanosecond and picosecond laser pulses. *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* 2008; 11: 015601.
8. Jeon S., Lee H. Comparison of Degradation Behaviors for Titanium-based Hard Coatings by Pulsed Laser Thermal Shock. *J. of Korean Cer. Soc.* 2013; 50: 523-527.
9. Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. Оптико-пирометрическая диагностика состояния кремния при наноимпульсном лазерном облучении. *ЖТФ* 2012; 82(6): 69-72.
10. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Файзрахманов И.А., Ивлев Г.Д., Прокопьев С.Л. Оптическая диагностика лазерно-индуцированных фазовых превращений в тонких пленках германия на кремнии, сапфире и кварце. *ЖТФ* 2015; 85(3): 89-95.

References

1. Pogrebnyak A.D., Drobyshevskaya A.A., Beresnev V.M., Kylyshkanov M.K., Kirik M.K., Dub S.N. et.al. Micro- and nanocomposite Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe-based protective coatings: Structure and properties. *Technical Physics* 2011; 56(7): 1023-1030.
2. Leyendecker T., Lemmer O., Esser S., Ebberink J. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 1991; 48: 175.
3. Vetter J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application. *Surface and Coatings Technology* 1995; 719: 76-77.
4. Deng J., Li S., Xing Y., Li Y. Studies on thermal shock resistance of TiN and TiAlN coatings under pulsed laser irradiation. *Surface Engineering* 2014; 30: 195–203.
5. Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J. Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN. *Appl. Phys. A* 2005; 81: 933-937.
6. Gakovic B., Trtica M., Batani D., Desai T., Panjan P., Vasiljević-Radović D. Surface modification of titanium nitride film by a picosecond Nd: YAG laser. *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* 2007; 9: S76–S80.
7. Gakovic B., Trtica M., Radak B., Petrović S., Panjan P., Čekada M. et.al. Modification of multilayered TiAlN/TiN coating by nanosecond and picosecond laser pulses. *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* 2008; 11: 015601.
8. Jeon S., Lee H. Comparison of Deagradation Behaviors for Titanium-based Hard Coatings by Pulsed Laser Thermal Shock. *J. of Korean Cer. Soc.* 2013; 50: 523-527.
9. Ivlev G.D., Gatskevich E.I. Optical-pyrometric diagnostics of the state of silicon during nanopulsed laser irradiation. *Technical Physics* 2012; 57(6): 803-806.
10. Novikov G.A., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Fajzrakhmanov I.A., Ivlev G.D., Prokop'ev S.L. Optical diagnostics of the laser-induced phase transformations in thin germanium films on silicon, sapphire, and fused silica. *Technical Physics* 2015; 60(3): 406-412.

СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОРВАКУУМНОГО ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ИСТОЧНИКА

А.С. Климов[1)], А.А. Зенин[1)], И.Ю. Бакеев[1)], А.Н. Гладышева[1)], Е.М. Окс[1), 2)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия*
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск, Россия*
klimov@main.tusur.ru, zenin1988@gmail.com, bakeeviyu@mail.ru, anzhela.gladysheva@inbox.ru, oks@fet.tusur.ru

Методом электронно-лучевого спекания в форвакуумной области давления были получены металлокерамические спеченные образцы. В качестве материала для спекания была выбрана порошковая смесь, содержащая 20 % титана и 80 % алюмооксидной керамики. Температура изотермической выдержки при спекании находилась в диапазоне 1400-1900 °С. Представлены зависимости плотности образцов от температуры спекания и распределения элементного состава по объему образцов.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика; электронно-лучевое спекание; элементный анализ; форвакуум; плазменный электронный источник.

SINTERING OF METAL-CERAMIC POWDERS WITH USING FORE-VACUUM PLASMA ELECTRON SOURCE

A.S. Klimov[1)], A.A. Zenin[1)], I.Yu. Bakeev[1)], A.N. Gladysheva[1)], E.M. Oks[1), 2)]
[1)]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia*
[2)]*Institute of high-current electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*
klimov@main.tusur.ru, zenin1988@gmail.com, bakeeviyu@mail.ru, anzhela.gladysheva@inbox.ru, oks@fet.tusur.ru

Metal-ceramic sintered samples were obtained by the method of electron-beam sintering in the forevacuum pressure range. As a material for sintering was chosen the powder mixture containing 20% titanium and 80% alumina ceramic. The temperature of isothermal exposure during sintering was in the range of 1400–1900 °C. The dependence of sample density on sintering temperature is presented. The dependences of the density of the samples on the sintering temperature and the distributions of the elemental composition over the volume of the samples are presented.

Keywords: alumina ceramic; electron beam sintering; elemental analysis; forevacuum; plasma electron source.

Введение

В настоящее время все большее внимание уделяется улучшению физико-химических свойств уже имеющихся материалов, а также разработке и созданию новых, которые обладали бы уникальными качествами, за счет одновременного сочетания в себе свойств нескольких веществ. К данным материалам можно отнести градиентные композиционные материалы [1]. Они сочетают в себе твердость керамического материала и большую ударную вязкость металлического [2-3]. Их уникальной особенностью является плавное изменение механических свойств вследствие послойного спекания порошков различного состава. Также им присуща высокая термическая стойкость, что позволяет использовать данные материалы в различных областях деятельности, для которых характерны экстремальные условия эксплуатации.

Соединение двух или нескольких порошковых материалов можно получить при их спекании [4]. Данный процесс представляет собой операцию термической обработки с целью получения плотных и прочных материалов из порошковых изделий. Традиционные методы спекания в электрических печах не позволяют сохранить наноструктуру материала в процессе спекания компактов при обеспечении требуемой формы, размеров, структуры и свойств изделий. Также снижается качество изделий вследствие высоких температур процесса, что приводит к образованию крупных зерен и неравномерностей на поверхности и в объеме образца [5].

Таким образом, наибольшее внимание в последнее время начали уделять нетрадиционным методам спекания, таким как лазерный, микроволновый и электронно-лучевой.

В данной работе приводятся результаты исследования материалов, полученных методом воздействия на образец низкоэнергетичным электронным пучком в форвакуумной области давлений.

Материалы и методы исследования

Для подготовки образцов металлокерамики использовались порошки титана (Ti), а также алюмооксидная мелкодисперсная керамика с размером частиц меньше 10 мкм. Процентное содержание порошковых смесей всех образцов был одинаковый: 20 % титана и 80 % алюмооксидной керамики. Различной для образцов была температура выдержки, она лежала в диапазоне от 1400 до 1900 °С. Исследование структуры, элементного состава используемых материалов, а также полученных

металлокерамических порошков после спекания осуществлялось с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой энергодисперсионного анализа Bruker XFlash 5010.

Смешивание исходных порошков проводилось в пластиковых тарах. Для определения необходимой дозировки данные порошки взвешивались с помощью профессиональных сверхточных весов FC-20 с пределом измерения 20 г и погрешностью 0.001 г. Масса исследуемых образцов до прессовки составляла порядка 0.5 г.

Перед спеканием осуществлялось холодное двусторонне прессование в пресс-формах при комнатной температуре и атмосферном давлении подготовленных порошковых смесей.

В качестве источника нагрева для спекания использовался форвакуумный плазменный источник электронов. Основные параметры источника представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры форвакуумного плазменного источника электронов

Table 1. Parameters of fore-vacuum plasma electron source

Ускоряющее напряжение U_a, кВ	2-19 кВ
Ток разряда	0.1-1.5 А
Ток пучка	5-200 мА
Диаметр пучка	от 0.5 мм
Режим работы	непрерывный
Время непрерывной работы	до 8 часов
Рабочие газы	воздух, гелий, аргон, кислород, азот, углеводороды
Давление газа	20-30 Па – оптимальное

Спекание прессовок проводилось на экспериментальной установке, которая схематично изображена на рис. 1.

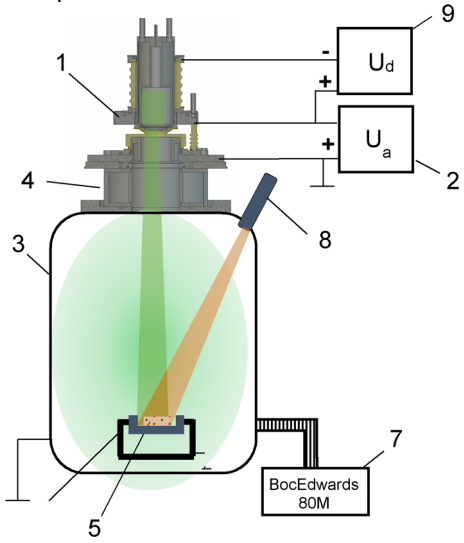


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Scheme of experimental setup

Эмиссия электронов из плазмы и формирование пучка происходит в форвакуумном плазменном источнике электронов (1), напряжение на который подается с высоковольтного источника питания (2). Данный источник электронов устанавливается на фланце вакуумной камеры (3). С помощью магнитной фокусирующей катушки (4) осуществляется фокусировка пучка за счет изменения протекающего в ней тока. Данный пучок направляется на обрабатываемый образец (5), который располагается в графитовом тигле (6). Давление в камере составляет порядка 30 Па и создается с помощью механического насоса (7) BocEdwards80M. Вакуумная камера предварительно откачивается до давления 5 Па, затем через механический натекатель напускается рабочий газ – гелий до рабочего давления. Для измерения температуры на поверхности образца используется инфракрасный пирометр Raytek (8) с диапазоном измерения 500-3000 °С. Значения температуры выводились на экран компьютера, а также имелась возможность сохранения их в файл.

Экспериментальные результаты

На рисунке 2 показан график температурной зависимости образцов в процессе спекания.

В таблице 2 приведены параметры образцов до и после спекания.

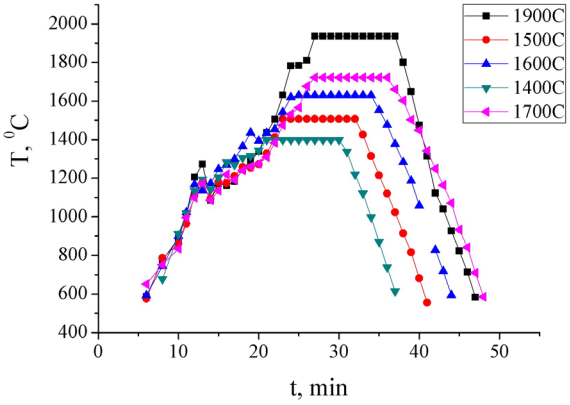


Рис. 2. Зависимость температуры на поверхности образца от времени процесса спекания

Fig. 2. Dependence of the temperature on the surface of the sample from the time of sintering

Таблица 2. Параметры образцов до и после спекания

Table 2. Parameters of samples before and after sintering

№	T, °C	Спекание	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см^3
1	1400	до	0.478	10.31	3.24	1.768
		после	0.463	9.57-10.21	3.24	1.861
2	1500	до	0.47	0.32	3.18	1.768
		после	0.451	9.16-9.74	3.05	2.109
3	1600	до	0.474	10.3	3.27	1.741
		после	0.454	8.87-9.29	3.05	2.3
4	1700	до	0.478	10.3	3.15	1.8
		после	0.442	8.88-9.25	2.92	2.345
5	1900	до	0.5	10.35	3.52	1.689
		после	0.427	8.6	2.76	2.665

Из графика, представленного на рис. 2, видно, что нагрев образцов происходил практически равномерно и одинаково. Выдержка образцов при за-

данной температуре происходила в течении 10 минут. С увеличением ускоряющего напряжения происходило увеличение мощности электронного пучка, что приводило к увеличению температуры на поверхности образца. С увеличением температуры выдержки уменьшаются геометрические размеры образцов и увеличивается их плотность (рис. 3), что подтверждает проведенную операцию спекания.

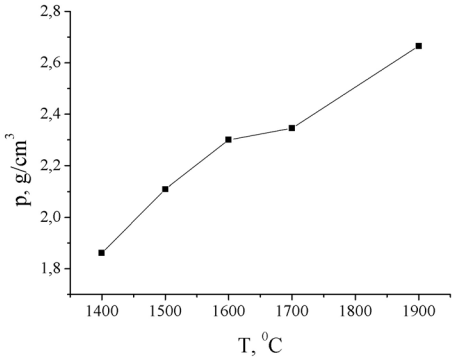


Рис. 3. Зависимость плотности спеченных образцов от температуры выдержки

Fig. 3. The dependence of the density of the sintered sample from the temperature of exposure

Для исследования состава образца по объему они заливались эпоксидной смолой и разрезались по диаметру. С помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N были получены фотографии образцов в сечении. На рисунке 4 показано распределение элементов по сечению образца № 3. Содержание алюминия и кислорода оказалось равномерным по объему образца, в то время как содержание титана неравномерно. Наибольшая концентрация титана оказалась на поверхности. Можно сделать вывод, что во время спекания образца образовалась некая «рамка», в которой количество титана больше, чем в остальном объеме образца. Распределение элементов, таким образом, может быть объяснено расплавлением титана и выходом его на поверхность за счет капиллярных сил.

Такое распределение титана требует проведения дальнейших исследований.

Заключение

Спекание металлокерамических смесей порошков электронным источников в форвакуумной области давлений позволяет получать градиентные материалы с неоднородным распределением элементов по глубине образцов. С ростом температуры изотермической выдержки повышается плотность спеченного материала.

Библиографические ссылки

1. Mortensen A., Suresh S. Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 Processing. *International materials reviews* 1995; 40: 239-265.
2. Naebe M., Shirvanimoghaddam K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. *Applied Materials Today* 2016; 5: 223-245.

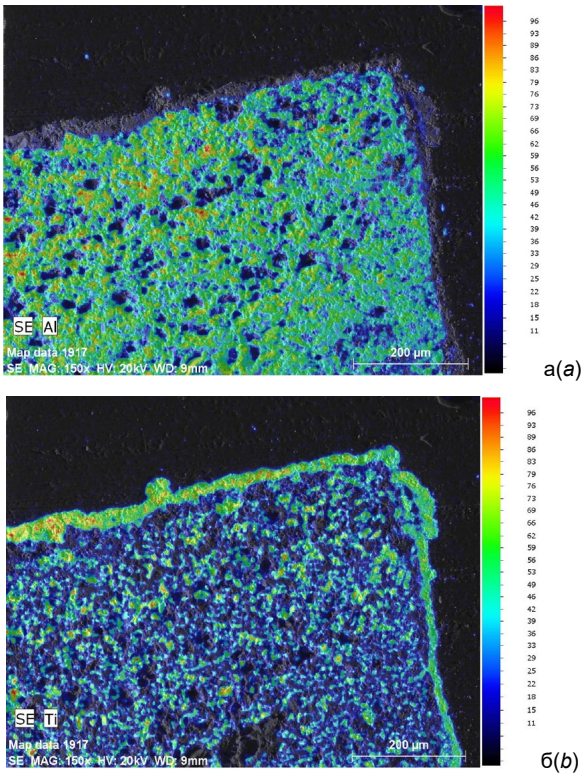


Рис. 4. Карта распределения элементов для образца с температурой выдержки 1600 °С: а - содержание алюминия (Al); б - содержание титана (Ti)

Fig. 4. Map of distribution of elements for a sample with a holding temperature of 1600 °C: aluminum content (Al) (*a*); the content of titanium (Ti) (*b*)

3. Marković S., Uskoković D. The master sintering curves for BaTi0.975Sn0.025O3/BaTi0.85Sn0.15O3 functionally graded materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29: 2309-2316.
4. Rabin B.H., Williamson R.L. Design and Fabrication of Ceramic-Metal Gradient Materials. *Processing and Fabrication of Advanced Materials III* 1994: 145-154.
5. Казаков А.В., Климов А.С. Спекание алюмооксидной керамики электронным пучком в форвакууме. *Современные материалы техники и технологии* 2015; 2(2): 59-64.

References

1. Mortensen A. Suresh S. Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 Processing. *International materials reviews* 1995; 40: 239-265.
2. Naebe M., Shirvanimoghaddam K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. *Applied Materials Today* 2016; 5: 223-245.
3. Marković S., Uskoković D. The master sintering curves for BaTi0.975Sn0.025O3/BaTi0.85Sn0.15O3 functionally graded materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29: 2309-2316.
4. Rabin B.H., Williamson R.L. Design and Fabrication of Ceramic-Metal Gradient Materials. *Processing and Fabrication of Advanced Materials III* 1994: 145-154.
5. Kazakov A.V., Klimov A.S. Spekanie alyumooksidnoy keramiki elektronnym puchkom v forvakuume [Suntering of alumina ceramic by and electron beam in the forevacuum]. *Sovremennye materialy tekhniki i tekhnologii* 2015; 2(2): 59-64. (In Russian).

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЯ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕЕ ИМПУЛЬСНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.Е. Лигачев[1)], М.В. Жидков[2)], Г.В. Потемкин[3)], С. Сорокин[4)], Ю.Р. Колобов[2), 5)]
[1)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,*
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, carbin@yandex.ru
[2)]*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,*
ул. Королева 2а, 308034 Белгород, Россия, zhidkov@bsu.edu.ru
[3)]*Институт сильноточной электроники СО РАН,*
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия
[4)]*Институт проблем химической физики РАН,*
ул. Лесная 9, 142432 Черноголовка, Россия, kolobov@_bsu.edu.ru
[5)]*Томский политехнический университет,*
ул. Ленина 2а, 634050 Томск, Россия, ep.gvp@yandex.ru

Исследовано влияние потока мягкого импульсного рентгеновского излучения (плотности энергии излучения на поверхности образца за один импульс ~ 11 Дж/см^2) на топографию поверхности магния. В результате плавления и последующего затвердевания на поверхности магния формируется волнистый рельеф после воздействия одного импульса; после воздействия двух и более импульсов поверхность магния покрывается кратерами округлой формы различного диаметра.

Ключевые слова: магний; мягкое рентгеновское излучение; топография; структура.

CONDITION OF SURFACE OF MAGNEZIUM AFTER PULSED X-RAY EXPOSURE

A.E. Ligachev[1)], M.V. Zhidkov[2)], G.V. Potemkin[3)], S.A. Sorokin[4)], Yu.R. Kolobov[5)]
[1)]*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,*
38 Vavilova Str., 199991 Moscow, Russia, carbin@yandex.ru
[2)]*Belgorod state national research University,*
85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia, zhidkov@bsu.edu.ru
[3)]*National research Tomsk Polytechnic University,*
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru
[4)]*Institute of High Current Electronics, Russian Academy of Sciences,*
2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia
[5)]*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,*
142432 Chernogolovka, Russia

The effect of the pulsed soft X-ray flux on the topography of surface the magnezium has been studied. The radiation energy density on the surface of the sample is ~10 J/cm for one pulse. It is found that a corrugated topography is formed on the surface of magnezium as a result of melting followed by freezing.

Keywords: magnesium; soft X-ray; topography; structure.

Введение

Исследованиям формирования топографии и структуры поверхностного слоя металлов и сплавов под воздействием мощных потоков мягкого импульсного рентгеновского излучения (МИРИ) [5] до настоящего времени уделялось скромное внимание в отличие от вопросов связанных с модификацией поверхности мощными импульсными электронными, ионными пучками или лазерным излучением [1-3, 6-10]. Разработка современных конструкционных материалов требует расширения ассортимента используемых металлов и сплавов и углубления знаний о процессах протекающих под действием мощных потоков энергии для направленного изменения свойств поверхностных слоев различных металлов. С этими целями на установке МИГ [4] нами были проведены эксперименты по модификации МРИ поверхности магния.

Материал и методика эксперимента

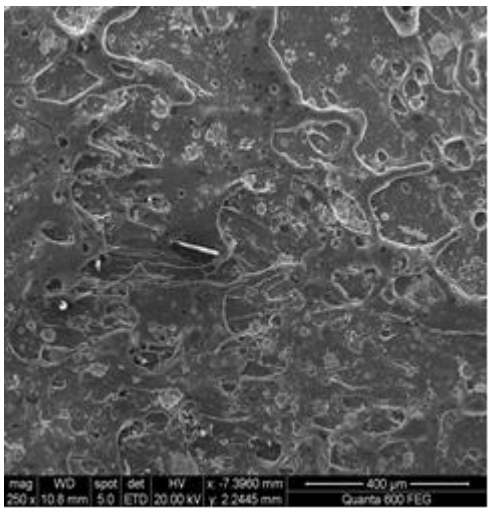
В качестве объекта исследований использовался технически чистый магний (99.9%). Образцы перед поверхностной обработкой мягким рентгеновским излучением (энергия квантов 0.1-1.0 кэВ) подвергались шлифовке и полировке. Облучение образца МИРИ проводили на сильноточном генераторе МИГ [4]. Образец располагался в 10 см от источника рентгеновского излучения. Так как расстояние до облучаемого образца существенно больше размера источника рентгеновского излучения, то плотность потока излучения на образец однородна. Длительность импульса (или одной дозы) излучения равнялась 60 нс. Энергия, излучаемая источником за импульс, составляла 10-12 (±2) кДж, что соответствует плотности энергии излучения на поверхности образца около 11 Дж/см^2. Число доз облучения: один и два импульса.

Исследования топографии и структуры поверхности образцов после облучения проводили с ис-

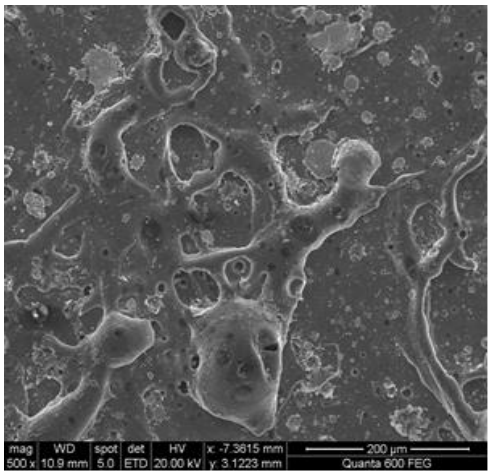
пользованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 FEG, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (разрешение спектрометра 127.1 эВ по MnKα, элементы с Be).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным растровой электронной микроскопии после обработки магния потоком рентгеновского излучения изменяется топография его поверхности (рис. 1, 2).



а(*a*)



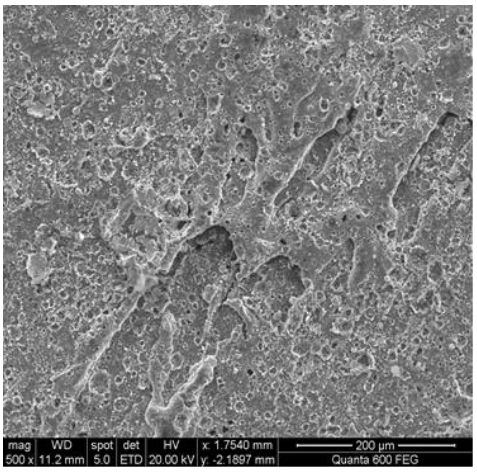
б(*b*)

Рис. 1. Рельеф поверхности магния после воздействия одного импульса МИРИ

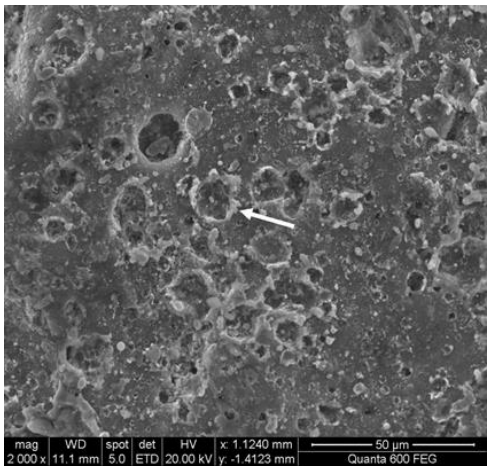
Fig. 1. Relief of magnesium surface after exposure to a single pulse of soft pulsed X-rays

После обработки одним импульсом рентгеновского излучения на поверхности магния формируется рельеф, состоящий из затвердевших областей (в виде волн) жидкого металла, из-за оплавления приповерхностного слоя магния (рис. 1, а, б). Размер и расположение волн по поверхности облучения носит хаотический характер. Так же на поверхности магния присутствуют кратеры различной формы (рис. 1, б).

В результате воздействия второго импульса на поверхности первичных волн (образовавшихся после первого импульса) застывшего магния возникает множество кратеров овальной форм и различного диаметра, сформировавшихся практически на всей облученной поверхности (рис. 2, б). По периметру очень значительного количества кратеров (на их внешней стороне, рис. 2, б) заметно утолщение, возникновение которого, скорее всего, связано с кипением жидкого металла под действием второго импульса МИРИ. Следует отметить, что образование кратеров за счет возможного кипения жидкого металла приповерхностного слоя наблюдается только после второго импульса МИРИ. Пока мы можем предположить, что после первого импульса жидкий приповерхностный слой магния мог поглотить значительное количество газов из окружающего воздуха, и во время воздействия второго импульса МИРИ растворенный в приповерхностном слое магния газ в виде пузырьков выходит на поверхность. В результате быстрого охлаждения приповерхностного слоя магния (когда действие импульса МИРИ на металл закончилось) поверхность кипения затвердевает, что мы и наблюдаем на рисунке 2, б.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 2. Рельеф поверхности магния после воздействия двух импульсов МИРИ.

Fig. 1. Relief of magnesium surface after exposure two pulses of soft pulsed X-rays

Заключение

При воздействии наносекундных импульсов мягкого рентгеновского излучения на поверхности

магния в результате его плавления и последующего затвердевания формируется волнистый рельеф и рельеф, покрытый кратерами различной формы и размера. Вызывает дальнейший интерес изучение изменений структурно-фазового состояния приповерхностных слоев и физико-химических свойств магния и его сплавов после такого вида поверхностной обработки. Работы в данном направлении будут продолжены.

Исследование выполнено при поддержке государственного Программы Президиума РАН 11П.

Библиографические ссылки

1. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. Features of the morphology, defect substructure, and phase composition of metal and alloy surfaces upon high-power ion beam irradiation. *Surface & Coatings Technology* 2004; (185): 38-49.
2. Sinyakova E., Panin A., Perevalova O., Kazachenok M., Ivanov Y. & Kalashnikov M. Structure changes in the surface layers of Ti-6Al-4V titanium alloy under electron beam treatment. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures (9.10.17-13.10.17): Tomsk, Russia. American Institute of Physics Inc., 2017: 1909. P.020198.
3. Kolobov Yu. R., Golosov E. V., Vershinina T. N., Zhidkov M.V., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Ligachev A.E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of alpha plus beta titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses. *Applied Physics A* 2015; 119 (1): 241-247.
4. Кабламбаев Б.А., Лучинский А.В., Петин В.К., Ратахин Н.А., Сорокин С.А., Федущак В.Ф., и др. Установка МИГ-универсальный рентгеновский источник. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру* 2001; (3-4): 149-155.
5. Ligachev A.E., Zhidkov M.V., Potemkin G.V., Sorokin S.A., Kolobov Yu. R. Condition of Surface of Titanium after Pulsed X-ray Exposure. *Inorganic Materials: Applied Research* 2019; 10(3): 541-543.
6. Черненко А.С., Королев В.Д., Устроев Г.И., Иванов М.И., Александрин С.Ю., Хунчунь Ц. Динамика энергетического спектра мягкого энергетического спектраизлучения плазмы при имплозии многопроволочных лайнеров на установке С-300. *Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез* 2004; (2):25-34.
7. Жариков И.Ф., Немчинов И.В., Цикулин М.А. Исследование воздействия на твердое тело светового излучения, полученного при помощи источника взрывного типа. *Прикладная механика и техническая физика* 1967; (1): 31-44.
8. Афанасьев В. В., Кроль В.М., Крохин О.Н., Немчинов И.В. Газодинамические процессы при нагревании вещества излучением лазера. *Прикладная математика и механика* 1966; 31 (6).
9. Зельдович Я. Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Москва: Наука; 1966. 686 с.
10. Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н. Испарение вещества под действием излучения лазера. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 1967; (52): 966-975.

References

1. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. Features of the morphology, defect substructure, and phase composition of metal and alloy surfaces upon high-power ion beam irradiation. *Surface & Coatings Technology* 2004; (185): 38-49.
2. Sinyakova E., Panin A., Perevalova O., Kazachenok M., Ivanov Y. & Kalashnikov M. Structure changes in the surface layers of Ti-6Al-4V titanium alloy under electron beam treatment. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures (9.10.17-13.10.17): Tomsk, Russia. American Institute of Physics Inc., 2017: 1909. P.020198.
3. Kolobov Yu. R., Golosov E. V., Vershinina T. N., Zhidkov M.V., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Ligachev A.E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of alpha plus beta titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses. *Applied Physics A* 2015; 119 (1): 241-247.
4. Kalambaev B.A., Luchinsky A.V., Petin V.K., Ratakhin N.A. Sorokin S.A., Feduschak V.F., Ustanovka MIG-universal'nyy rentgenovskiy istochnik [Installation MIG is a universal x-ray source. Issues of nuclear science and technology]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeystviya na radioelektronnuyu apparaturu* 2001; (3-4):149-155. (In Russian)
5. Ligachev A.E., Zhidkov M.V., Potemkin G.V., Sorokin S.A., Kolobov Yu.R. Condition of Surface of Titanium after Pulsed X-ray Exposure. *Inorganic Materials: Applied Research,* 2019; 10(3): 541–543.
6. Chernenko A.S., Korolev V.D., Ustroev G.I., Ivanov M.I., Aleksandrin S.Yu., Khunchun' Ts. Dinamika energeticheskogo spektra myagkogo energeticheskogo spektra izlucheniya plazmy pri implozii mnogoprovolochnykh laynerov na ustanovke S-300 [Dynamics of the energy spectrum of the soft energy spectrum of plasma radiation during implosion of multi-wire liners at the s-300 unit]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya Termoyadernyy sintez* 2004; (2): 25-34. (In Russian)
7. Zharikov I.F., Nemchinov I.V., Tsikulin M.A. Issledovanie vozdeystviya na tverdoe telo svetovogo izlucheniya, poluchennogo pri pomoshchi istochnika vzryvnogo tipa [Investigation of the effect on a solid body of light radiation obtained by an explosive source]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika* 1967; (1): 31-44. (In Russian)
8. Afanas'ev V.V., Krol' V.M., Krokhin O.N., Nemchinov I.V. Gazodinamicheskie protsessy pri nagrevanii veshchestva izlucheniem lazera [Gas-dynamic processes when heated by laser radiation]. Prikladnaya matematika i mekhanika 1966; 31 (6). (In Russian)
9. Zel'dovich Ya.B., Rayzer Yu.P. Fizika udarnykh voln i vysokotemperaturnykh gidrodinamicheskikh yavleniy [Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena]. Moskva: Nauka; 1966. 686 p. (In Russian)
10. Afanas'ev Yu.V., Krokhin O.N. Isparenie veshchestva pod deystviem izlucheniya lazera [Evaporation of the substance under the action of laser radiation]. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki* 1967; (52): 966-975. (In Russian)

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОСТАРЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МОЩНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

В.В. Малашенко[1), 2)], Т.И. Малашенко[3)]
[1)]*Донецкий физико-технический институт им. Галкина, ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, malashenko@fti.dn.ua*
[2)]*Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, 83001 Донецк*
[3)]*Донецкий национальный технический университет, ул. Артема 58, 83001 Донецк*

В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов проанализировано движение дислокаций в бинарном сплаве при облучении мощными лазерными импульсами. При таком облучении реализуется динамический режим движения дислокаций. Это значит, что дислокация совершает надбарьерное скольжение. Она преодолевает потенциальные барьеры без помощи термических флуктуаций. Исследуемый механизм диссипации заключается в переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний. Сила динамического торможения дислокации структурными дефектами зависит не только от их концентрации, но и от спектра колебаний дислокации, в первую очередь, от наличия в нем щели. Эта щель может возникнуть в результате коллективного взаимодействия легирующих примесей с дислокацией или коллективного взаимодействия дислокаций ансамбля с данной дислокацией. Получена аналитическая зависимость твердорастворного упрочнения от концентрации легирующих примесей. Показано, что такая концентрационная зависимость при определенных условиях становится немонотонной и может иметь два экстремума. Положение этих экстремумов определяется конкуренцией трех динамических взаимодействий: торможения дислокации другими дислокациями ансамбля, зонами Гинье-Престона и атомами легирующей примеси. Величина этих взаимодействий, а, следовательно, и положение экстремумов определяется концентрацией перечисленных структурных дефектов.

Ключевые слова: лазер; дислокация; пластическая деформация; бинарные сплавы; дефекты.

IMPACT OF DOPANT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF AGED BINARY ALLOYS UNDER IRRADIATION BY POWERFUL LASER IMPULSES

V.V. Malashenko[1), 2)], T.I. Malashenko[3)]
[1)]*O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, 72 R. Luxemburg Str., 283114 Donetsk, Ukraine, malashenko@donft.ru*
[2)]*Donetsk National University, 283001 Donetsk, Ukraine*
[3)]*Donetsk National Technical University, 283001 Donetsk, Ukraine*

Within the framework of the theory of dynamic interaction of structural defects, the motion of dislocations in a binary alloy under irradiation with high-power laser pulses is analyzed. With such irradiation, a dynamic mode of motion of dislocations is realized. This means that the dislocation makes over-barrier sliding. It overcomes potential barriers without the help of thermal fluctuations. The dissipation mechanism under study consists in the transition of the kinetic energy of a dislocation to the energy of its flexural vibrations. The force of dynamic dragging of a dislocation by structural defects depends not only on their concentration, but also on the spectrum of dislocation vibrations, primarily on the presence of a gap in it. This gap may arise as a result of collective interaction of dopants with a dislocation or collective interaction of dislocations of an ensemble with a given dislocation. An analytical dependence of solid-solution hardening on the concentration of dopants is obtained. It is shown that such a concentration dependence under certain conditions becomes non-monotonic and may have two extremes. The position of these extremes is determined by the competition of three dynamic interactions: the drag of dislocations by other ensemble dislocations, Guinier-Preston zones and dopant atoms. The magnitude of these interactions, and, consequently, the position of the extremes is determined by the concentration of the listed structural defects. The resulting concentration dependence was observed experimentally. Numerical estimates show that dopants can have a significant effect on the mechanical properties of binary alloys irradiated with high-power laser pulses.

Keywords: laser; dislocation; plastic deformation; binary alloys; defects.

Введение

Введение легирующих добавок позволяет изменять в широких пределах механические свойства сплавов, которые нашли широкое практическое применение. Исследование влияния концентрации этих добавок на механические свойства сплавов является важной задачей, представляющей интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки. При высокоскоростной деформации сплавов возникают динамические эффекты, удовлетворительно описываемые теорией динамического взаимодействия структурных дефектов [1-4]. Такие эффекты реализуются, в частности, при облучении сплавов лазерным излучением высокой мощности.

Использование лазеров дает возможность управлять изменениями в системе структурных дефектов, которые влияют на механические свойства материалов [5-7]. 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.

Существенное влияние на движение дислокаций, а, следовательно, и на механические свойства кристаллов, оказывает динамическое взаимодействие дислокаций с другими дефектами кристаллической структуры, в частности, с атомами второго компонента в двухкомпонентных сплавах и зонами Гинье-Престона, образующимися в этих сплавах на первой стадии старения.

При анализе влияния зон Гинье-Престона на динамику дислокаций в сплавах обычно используется метод молекулярной динамики [8, 9], однако, он не позволяет получить аналитические зависимости механических свойств сплавов от концентрации легирующих примесей. В настоящей работе показано, что наличие в состаренном сплаве зон Гинье-Престона может привести к существенному изменению такой зависимости.

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

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

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.

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

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

где σ_{xy}^d – компонента тензора напряжений, создаваемых точечными дефектами на линии дислокации, σ_{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 фононными, магнонными или электронными механизмами диссипации. Будем считать выполненным условие $\left[Bbv/(mc^2)\right] << 1$, позволяющее пренебречь влиянием константы *B* на силу торможения дислокации структурными дефектами.

Полная сила торможения дислокации будет равна:

$$F = F_G + F_d + Bv. \qquad (3)$$

Здесь F_G – сила торможения дислокации зонами Гинье-Престона, F_d – сила торможения, обусловленная взаимодействием дислокации с атомами второго компонента, Bv – фононное торможение.

Силу динамического торможения движущейся краевой дислокации зонами Гинье-Престона вычислим во втором порядке теории возмущений, считая колебания дислокации малыми:

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

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 нашем случае спектр колебаний дислокации является нелинейным: в нем возникает щель:

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

Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания в яме, которая перемещается по кристаллу вместе с ней. Это имеет место в случае коллективного взаимодействия дефектов с дислокациями, когда движение дислокации исследуется в усредненном самосогласованном поле, и когда движется ансамбль дислокаций, где каждая дислокация находится в потенциальной яме, созданной другими дислокациями. Когда дислокация движется параллельно поверхности, потенциальную яму создает движущееся вместе с ней дислокационное изображение. Такая же ситуация реализуется в случае дислокационного скольжения в ферромагнетике, когда потенциальная яма создается за счет магнитоупругого взаимодействия дислокации с магнитной подсистемой кристалла.

Уравнение для определения вида этой щели имеет вид:

$$\Delta_d^2 = \frac{2nb^2\mu^2\varepsilon^2}{\pi m^2}\iiint \mathrm{d}^3p\,\frac{1}{\Delta_d^2 + c^2p_z^2 - p_x^2v^2}\,\frac{p_x^4p_y^2}{p^4}\,\frac{R^2}{\left(p^2+R^{-2}\right)^2}.$$

Щель Δ в колебательном спектре может возникать благодаря коллективному взаимодействию растворенных атомов с дислокацией:

$$\Delta = \Delta_d = \frac{c}{b}\left(n_d\chi^2\right)^{1/4}, \qquad (5)$$

где n_d – безразмерная концентрация растворенных атомов легирующей примеси, χ – параметр их размерного несоответствия.

При воздействии на кристалл лазерными импульсами высокой мощности плотность подвижных дислокаций может достигать значений $\rho = 10^{15}\,\text{м}^{-2}$. При этом именно коллективное взаимодействие дислокаций может оказаться определяющим при формировании спектральной щели:

$$\Delta = \Delta_{dis} = \pi \sqrt{\frac{2\mu\xi}{3\rho \ln \frac{L}{b}}} = c\sqrt{\rho}\,, \qquad (6)$$

где μ – модуль сдвига, ρ – плотность кристалла, *L* – величина порядка длины дислокации.

Выполняя необходимые вычисления, получим аналитическое выражение твердорастворного упрочнения бинарных сплавов как функцию концентрации легирующих примесей:

$$\sigma_d = \frac{K_1}{\sqrt{\left(\beta + \sqrt{n_d}\right)}} + \frac{K_2\sqrt{n_d}}{\left(\frac{1}{\sqrt{n_d}} + \alpha\right)} + K_3 \qquad (7)$$

Содержащиеся в этой формуле коэффициенты зависят от плотности подвижных дислокаций и упругих констант кристалла и только коэффициент K_1 зависит от концентрации зон Гинье-Престона. Он линейно возрастает с ростом их концентрации и обращается в ноль, если эти зоны отсутствуют. Именно наличие зон Гинье-Престона приводит к тому, что концентрационная зависимость становится немонотонной: на ней возникают два экстремума.

Максимум соответствует переходу от доминирующего влияния коллективного взаимодействия дислокаций на формирование спектральной щели к доминированию влияния коллективного взаимодействия атомов второго компонента. Минимум полученной кривой соотвествует переходу от доминирования торможения дислокации зонами Гинье-Престона к доминированию торможения атомами второго компонента. С ростом концентрации зон Гинье-Престона положение минимума смещается в сторону больших значений концентрации атомов второго компонента, положение максимума при этом не изменяется.

Заключение

Выполним численные оценки. Для типичных значений $n_G = 2\cdot 10^{24}\,\text{м}^{-3}$, $\varepsilon = 10^{-1}$, $b = 3\cdot 10^{-10}$ м, $R = 3\cdot 10^{-9}$ м, $\dot{\varepsilon} = 10^{6} c^{-1}$ $\rho = 10^{14}\,м^{-2}$ получим $n_{\max} = 10^{-2}$, $n_{\min} = 10^{-1}$. При этом вклад зон Гинье-Престона и атомов второго компонента в величину динамического предела текучести может составлять 10^{8} Па, т.е. наличие таких структурных дефектов повышает предел текучести на десятки процентов.

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

Таким образом, выполненный в данной работе анализ динамики дислокаций позволяет сделать вывод, что наличие зон Гинье-Престона в состаренных сплавах способно качественно изменить характер зависимости механических свойств бинарных сплавов от концентрации легирующих добавок в условиях воздействия на эти сплавы мощных лазерных импульсов.

Библиографические ссылки / References

1. Malashenko V.V. Magnetic Field Suppresses Plastic Strain Jumps during Low-Temperature Deformation of Two-Component Alloys. *Technical Physics Letters.* 2019; 45(6): 588–590.
2. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load. *Technical Physics*. 2017; 62(5): 810-811.
3. Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects. *Physica B: Phys. Cond. Mat.* 2009; 404(2): 3890–3892.
4. Malashenko V.V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer. *Modern Phys. Lett. B.* 2009; 23(16): 2041–2047
5. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers. *EPL*. 2016; 114: 1-7.
6. Smith R.F., J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme, and G. W. High strain-rate plastic flow in Al and Fe Collins. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110:1–11.
7. Batani D., Stabile D., Ravasio A. Ablation pressure scaling at short laser wavelength. *Phys. Rev. E.* 2003; 68(6): 067403-067406.
8. Tapasa K., Bacon D. J. and Osetsky Yu. N. Computer simulation of dislocation–solute interaction in dilute Fe–Cu alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2006; 14: 1153–1166.
9. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum. *High Energy Density Physics*. 2014; 10: 9-15.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕРХНИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ С КВАНТОВЫМИ КОГЕРЕНТНЫМИ МАКРОСИСТЕМАМИ

Л.С. Марценюк
Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки 47, 03680 Киев, Украина, prolisok77@gmail.com

Проведен сравнительный анализ эффектов воздействия от различного вида излучения сверхнизкой интенсивности на квантовые когерентные системы. Оказывается, что, несмотря на очень низкий уровень облучения, результат от его воздействия может быть весьма существенным. Это обнаруживается в таких феноменах, как: эффект М. Жадина, эффект Казначеева; явлениях РНК-интерференции, гомеопатии, СПЕ-эффекта; при передаче информации от молекул ДНК через водные среды и ряда др. Для объяснения того, что подобные эффекты проявляются только в когерентных квантовых системах при сверхнизких уровнях воздействия, предложены различные подходы. В данной работе показано, что для когерентных квантовых систем существенными являются процессы запутывания. Поэтому для реализации эффектов малых доз необходимо, чтобы уровень сигнала не превышал значения, при котором происходят процессы декогеренции элементов таких систем.

Ключевые слова: сверхнизкие излучения; эффект Жадина; СПЕ-эффект; запутывание; декогеренция.

SOME FEATURES OF RADIATION OF AN EXTREMELY LOW INTENSITY WITH QUANTUM COHERENT MACRO SYSTEMS

L.S. Martseniuk
Institute of Nuclear Researches, National Academy of Science of Ukraine,
47 Nauki Ave., 03680 Kiev, Ukraine, prolisok77@gmail.com

The comparative analysis of effects of influence from a various kind of radiation of ultralow intensity on quantum coherent systems is carried out. It appears that, despite of very low level of an irradiation, result from its influence can be rather essential. It is found out in such phenomena, as: M. Zhadin's effect, Kaznacheev's effect; the phenomena of the RNA-interference, homeopathy, SPE-effect; by transfer of the information from molecules DNA through water environments and in some other. For an explanation of that such effects are shown only in coherent quantum systems at ultralow intensity various approaches are offered. In the given work it is shown, that for coherent quantum systems the processes of entanglement are essential. Therefore, for realization of such effects it is necessary, that the level of a signal did not exceed values at which take place the processes of decoherency of elements of such systems.

Keywords: Irradiations of low intensity; Zhadin's effect; SPE-effect; entanglement; decoherency.

Введение

Эффекты воздействия сверхнизких доз излучения на квантовые макрообъекты выявляют существенное отличие ряда явлений, имеющих место в когерентных квантовых системах от явлений в некогерентных объектах. К такому выводу пришел еще Р. Дике, сформулировавший закон сверхизлучения. В соответствии с ним система тождественных частиц с двумя уровнями, разделенными энергетическим интервалом $\Delta E = h\nu$, занимающая область, не превышающую длину волны $\lambda = hc / \Delta E$, на которой они излучают, может переходить в когерентное состояние. В такой системе может возникнуть сверхизлучение, интенсивность которого пропорциональна квадрату частиц N^2 в занимаемой ими области [1]. Для некогерентной системы частиц справедлив Планковский закон излучения, и интенсивность излучения пропорциональна числу частиц N.

Эффект Дике, как и другие особенности когерентных систем, удовлетворительно описываются законами квантовой электродинамики и квантовой теории поля. В соответствии с [2], в когерентных квантовых системах все компоненты колеблются в одном ритме и с единой фазой. При действии на когерентные макрообъекты сверхнизкого электромагнитного излучения были обнаружены явления, которые не имеют места в обычных средах. К ним относятся: эффект резонансного взаимодействия КВЧ излучения (мм-диапазон) сверхнизкой интенсивности с живыми объектами и водной средой (СПЕ-эффект); эфект М. Жадина; митогенетическое излучение, открытое еще А. Гурвичем и в дальнейшем исследованное как явление межклеточных взаимодействий В. Казначеевым; явления гомеопатии; излучение биофотонов и ряд других.

Для квантовых когерентных систем большое значение играет такая величина, как фаза. Фаза определяет ритм всех внутренних когерентных процессов в квантовых макросистемах, в том числе в водных наноструктурах и когерентных доменах воды (КД). Поэтому через воздействие на фазу можно менять параметры этих структур, что существенно при реализации эффектов от воздействия излучения сверхнизкой интенсивности. Такие процессы описываются с помощью формул, содержащих векторный и скалярный потенциалы.

Первоначально векторный потенциал рассматривался как вспомогательная величина, с помощью которой было удобно решать уравнения Максвелла для переменного электромагнитного поля.

Оказалось, что воздействие на фазу может обнаруживаться даже в том месте, где реально отсутствуют поля (электрическое и магнитное), но имеются потенциалы (эффект Ааронова-Бома). Это указывает на важную роль в осуществлении регулирования жизненными процессами взаимодействий через магнитные потенциалы для биологических клеточных систем, находящихся в водной среде. Эффект Аронова-Бома показывает, что потенциалы электромагнитного поля не есть математическая абстракция, и они могут реально влиять на динамику процессов. Особенно существенно влияние потенциалов поля для квантовых когерентных систем, для которых фаза является собственной функцией.

Основная часть

Эффект малых доз проявляется в когерентных квантовых макросистемах, к которым относятся сверхпроводники, лазерные системы, когерентные домены в воде (КД), наноструктуры живых организмов и др. Наиболее важное проявление таких эффектов обнаруживается в водных средах.

Значительный прорыв в области физики воды был осуществлен двумя важными открытиями: созданием новой теории воды с позиции квантовой электродинамики (автор теории - выдающийся итальянский физик-теоретик Дж. Препарата) [3] и открытием эффекта резонансного взаимодействия низкоинтенсивного излучения (мощность менее 10 мВт/см^2) крайне высокочастотного диапазона с водой (мм-диапазон) – СПЕ-эффект [4]. Фактически, экспериментальные данные исследований водных сред, полученные по методу СПЕ-эффекта, являются иллюстрацией теоретических положений теории Дж. Препарата. Кроме того, оказалось, что резонансные спектры воды и водных сред живого организма, практически, идентичны [4].

Проанализируем следующие спектры, рис. 1, 2 [4].

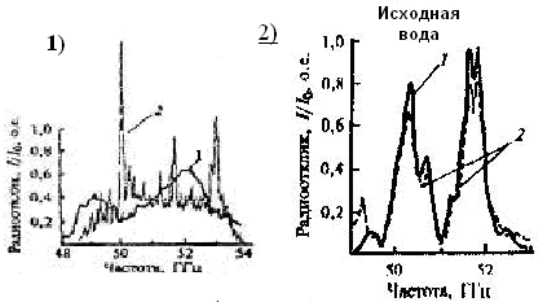


Рис. 1. Спектры КВЧ-излучения больного человека (1) (кривые 1 и 2 показывают состояние организма до лечения и в процессе лечения) и спектры дистиллированной воды (2) [4]

Fig. 1. Spectra of the extremely high-frequency radiation of the sick person (1) (curves 1 and 2 show a condition of an organism before treatment and during treatment) and spectra of distilled water (2) [4]

На рис.1 представлены спектры КВЧ-излучения, полученные при исследовании больного человека (1), например, при внедрении вирусной инфекции, и обычной воды (2). Очень высокий уровень добротности отдельных пиков указывает, что в спектрах фиксируется когерентная составляющая водной среды (2) и некоторых колебательных частот вируса [4].

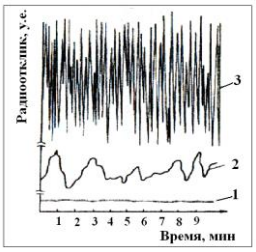


Рис. 2. Характер взаимодействия чистой воды с КВЧ-излучением: 1- стационарный режим при потоке мощности около 1 мВт/см^2; 2 – автоколебательный режим при потоке мощности 1 - 10 мВт/см^2; 3- стохастический режим при потоке мощности более 10 мВт/см^2 [4]

Fig. 2. Character of interaction of pure water with the extremely high-frequency radiation: 1-stationary mode at a stream of capacity about 1 мВт/sm^2; 2 – a self-oscillatory mode at a stream of capacity 1 - 10 мВт/sm^2; 3-stochastic mode at a stream of capacity more than 10 мВт/sm^2 [4]

В процессе излечения спектры больного организма (1) приближаются к спектрам чистой воды (2), что соответствует положениям [4].

Для описания динамики излечения предположим, что внешним фактором воздействия является некоторый вирус в состоянии *X*. Под воздействием вируса в случае его проникновения организм переходит в суперпозиционное состояние Ω, являющегося суперпозицией равновесного состояния организма Ψ, и состояния вируса *X*:

$$\Omega = \alpha\Psi e^{i\omega_1 t} + \beta X e^{i\omega_2 t}.$$

Прибор, регистрирующий состояние организма (по методу СПЕ-эффекта) фиксирует некоторую интенсивностную характеристику, которая описывается формулой:

$$|\Omega|^2 = \left|\alpha\Psi e^{i\omega_1 t}\right|^2 + \left|\beta X e^{i\omega_2 t}\right|^2 + \\ +2\left[(\beta X e^{i\omega_2 t})^* \cdot (\alpha\Psi e^{i\omega_1 t})\right]$$

В спектрах (рис. 1) проявляются, соответственно, три составляющие: узкие полосы собственных частот воды, частот вируса и некогерентная составляющая (соответствующая третьему слагаемому).

Такой подход к интерпретации спектров, представленных на рис.1, 2, показывает, что в случае заражения вирусом происходит разрыв отдельных связей (запутывания) между структурами организма и возникает запутывание с вирусными системами, что является причиной частичного выхода биосистемы из состояния когерентности. Это еще одно свидетельство важности для функционирования организма наличия квантовой запутанности между его отдельными клеточными и наноструктурными элементами. Как видно из рис. 1, болезнь – это частичное отклонение организма от состояния когерентности. Выздоровление означает, что состояние водной составляющей организма, приближается к состоянию чистой воды!

Еще одной причиной разрушения когерентного состояния, как следует из рис. 2, есть превышение уровня воздействия на когерентную среду. При таком превышении (как видно из рис. 2), приповерхностный слой воды, на который попадает КВЧ-

излучение, теряет когерентность, и за счет этого СПЕ-эффект не реализуется. Таким образом, в этом случае, как и в других, вышеупомянутых, важным является то, что интенсивность воздействия является малой величиной. Этот факт выявляет новые механизмы, ответственные за реализацию этих эффектов.

В квантовой теории существуют два различных способа описания пространственно-временного распределения материи и энергии: корпускулярное и волновое. Соотношение между этими двумя представлениями выражается принципом неопределенности, аналогичным принципу неопределенности Гейзенберга между импульсом и координатой частицы:

$$\delta N \delta\phi \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Рассмотрим два случая [3]:

1. Если $\delta N = 0$, число квантов хорошо определено, и мы получаем атомистическое описание системы, но теряем информацию о способности системы к флуктуациям, т.к. $\delta\phi$ становится неопределенной величиной. Этот случай соответствует обычному описанию объекта в терминах атомов (молекул).

2. $\delta\phi = 0$, фаза хорошо определена, таким образом, мы получаем распределение импульсов системы, но теряем информацию относительно ее частицеподобных характеристиках, которые становятся неопределенными из-за того, что δN становится неопределенным. Такая система имеет хорошо определенную фазу в терминах когерентности.

В фазовом представлении система становится способной колебаться с четко определенной фазой только тогда, когда число его компонентов системы становится неопределенным. Такая система является открытой, и в ней собственные колебания связаны с колебаниями окружения.

Таким образом, когерентная система включает два типа взаимодействий:

1) Взаимодействие происходит подобно тому, которое рассматривается в классической физике, где объекты взаимодействуют благодаря обмену энергией. Поскольку энергия не может передаваться со скоростью, большей скорости света, взаимодействие подчиняется принципу причинности.

2) Взаимодействие, где общая фаза возникает из-за присоединения элементов системы к квантовым флуктуациям и, следовательно, к электромагнитному потенциалу. В этом случае нет перемещения материи (энергии), и компоненты системы «общаются» друг с другом через модуляции фазы поля, происходящие с фазовой скоростью, которая не имеет верхнего предела [3].

В водных структурах живого организма, которые являются когерентными системами [2] и которые, как следует из многочисленных публикаций, объединены в общую когерентную систему организма (т.н. «суперкогерентность»), последовательность событий, соответствующих взаимодействию, следующая:

При событии, связанном с выходом энергии, например, химической реакцией, происходящей в каком-либо месте когерентной системы, выход энергии индуцирует изменение фазы целого когерентного домена, и тогда возникает электромагнитный потенциал, который достигает отдаленные районы, где фаза соответственно изменена, имплементируя изменение локальной молекулярной динамики. Фактический перенос энергии (материи) при этом не имеет места в любой точке этой последовательности событий [3].

Для описания действия сверхнизких доз необходимо привлечение таких понятий и теорий как когерентные состояния, сжатые фотоны, теория квантовых неразрушающих измерений, сверхизлучение Дике; теория запутывания и декогеренции, информационного взаимодействия через потенциалы поля и др.

Традиционно для объяснения того, что динамика процессов в когерентных системах организма может управляться излучениями сверхнизких интенсивностей предлагают следующие причины: должны удовлетворяться условия метода неразрушающих измерений, чтобы не происходило декогеренции при измерении (работы лауреатов Нобелевской премии по физике за 2012 г. С. Ароша и Д. Уайленда); необходимо, чтобы выполнялся принцип неопределенности Гейзенберга; взаимодействие должно осуществляться через магнитный потенциал, чтобы не было переноса энергии (энергетические затраты на все процессы в организме при обычных интерпретациях превышают те, которые реально имеют место); должен иметь место информационный характер воздействия (нетепловые явления) и т. д.

Следует отметить, что все эти объяснения можно применить только для когерентных систем.

В отличие от предложенных выше трактовок, в данной работе выдвинуто еще одно, вытекающее из свойств запутанных состояний, объяснение - сигнал не должен разрушать когерентность! Это же относится и к запутанности квантовых систем организма. Разрушение запутанности, в соответствии с [5], также является энергетическим процессом.

Заключение

В данной работе впервые обосновано положение, что одной из причин эффектов сверхслабых взаимодействий лежит принцип, что такие взаимодействия не должны разрушать запутанность между квантовыми системами живого. Свойства воды можно удовлетворительно описать только в том случае, если исходить из положения, что живой организм есть квантовая макросистема [2, 3].

Проведен анализ особенностей динамики процессов в когерентных квантовых системах при сверхнизких уровнях воздействия.

Библиографические ссылки

1. Dicke R.H. Coherence in spontaneouse radiation processes. *Phys. Rev*. 1954; 93: 99-111.
2. Del Guidice, De Ninno A., Fleischmann M. et al. Coherent Quantum Electrodynamics in Living Matter. *Electromagnetic Biology and Medicine* 2005; 24: 199-210.
3. Bischof M. and Del Giudice E. Communication and the Emergence of Collective Behavior in Living Organisms: A Quantum Approach (Review). *Hindawi Publishing Corporation Molecular Biology International Volume* 2013. Article ID 987549: 19 p.

4. Синицин Н.И., Петросян В.И., Елкин В.А. и др. Особая роль системы «миллиметровые волны – водная среда в природе. *Биомедицинская радиоэлектроника* 1999; (1): 3-21.
5. Марценюк Л.С. Эффекты запутывания и интерференционные переходы в квантовых системах. LAP LAMBERT Academic Pabliching (Germany). IBSN: 978-3-659-68381-7. 2015. 100 с.

References

1. Dicke R.H. Coherence in spontaneouse radiation processes. *Phys. Rev*. 1954; 93: 99-111.
2. Del Guidice, De Ninno A., Fleischmann M. et al. Coherent Quantum Electrodynamics in Living Matter. *Electromagnetic Biology and Medicine* 2005; 24: 199-210.
3. Bischof M. and Del Giudice E. Communication and the Emergence of Collective Behavior in Living Organisms: A Quantum Approach (Review). *Hindawi Publishing Corporation Molecular Biology International Volume* 2013. Article ID 987549: 19 p.
4. Sinitsin N.I., Petrosyan V.I., Elkin V.A. i dr. Osobaya rol' sistemy «millimetrovye volny – vodnaya sreda v prirode. *Biomeditsinskaya radioelektronika* 1999; (1): 3-21. (In Russian).
5. Martsenyuk L.S. Effekty zaputyvaniya i interferentsionnye perekhody v kvantovikh sistemakh. LAP LAMBERT Academic Pabliching (Germany). IBSN: 978-3-659-68381-7. 2015. 100 p. (In Russian).

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПЕРИЛЕН

А.В. Мисевич, А.Н. Лаппо, А.Е. Почтенный
Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь,
misevich@rambler.ru, lappo_alesya@mail.ru, pae@tut.by

Были изучены фотоэлектрические свойства органических сенсорных гетероструктур на основе фталоцианина меди (CuPc) и N,N`-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (перилен). Установлено, что экстремумы на спектрах фотопроводимости и фото-ЭДС соответствуют экстремумам на спектрах оптического поглощения слоев перилена и CuPc, что указывает на увеличенную светочувствительную область и спектральную ширину области преобразования излучения по сравнению с однослойными элементами на основе барьера Шоттки. Экспериментально показана возможность управления электрофизическими свойствами гетероперехода между двумя органическими полупроводниками с прыжковым механизмом проводимости путем внедрения адсорбированных примесей на границу раздела между органическими полупроводниками. Установлено, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода на границе раздела между слоями перилена и CuPc позволяет увеличить фото-ЭДС солнечного элемента Au/перилен/CuPc/ITO до 0.35 В.

Ключевые слова: фото-ЭДС; гетероструктура; перилен; фталоцианин меди; фотопроводимость; ВАХ гетероструктуры

PHOTOELECTRIC PROCESSES OF COPPER PHTHALOCYANINE – PERYLENE HETEROSTRUCTURE

Alesya Lappo, Alexey Misevich, Artyom Pochtenny
Belarusian State Technological University,
13a Sverdlova Str., 220050 Minsk, Belarus,
misevich@rambler.ru, lappo_alesya@mail.ru, pae@tut.by

Photoelectric properties of organic sensory heterostructures based on copper phthalocyanine (CuPc) and perilentetracarboxylic acid N, N`-dimethyldiimide (perylene) were studied. It has been established that the extremes in the photo-emf spectra correspond to the extremes in the optical absorption spectra of the layers of perylene and CuPc, which indicates an increased photosensitive region and the spectral width of the radiation pre-formation region compared to single-layer elements based on the Schottky barrier.

The possibility of controlling the electrophysical properties of a heterojunction between two organic semiconductors with a hopping mechanism of conduction by introducing adsorbed impurities at the interface between organic semiconductors was experimentally shown. It has been established that a decrease in the concentration of adsorbed oxygen at the interface between the layers of perylene and CuPc allows increasing the photo-emf of the Au / perylene / CuPc / ITO heterostructure to 0.35 V.

Keywords: photo-EMF; heterostructure; perylene; phthalocyanine; photoconductivity; voltage-current characteristic of heterostructures.

Введение

В последние годы интенсивно проводятся исследования в области органических электронных материалов и, в частности, молекулярных полупроводников [1-3]. Интенсивно изучаются возможности применения органических материалов и сопутствующих им технологий для создания солнечных элементов, светоизлучающих диодов, химических сенсоров и элементов молекулярной электроники. Основные преимущества молекулярных полупроводников по сравнению с традиционными монокристаллическими полупроводниками – это широкие возможности изменения свойств материала и низкая себестоимость создаваемых электронных устройств.

Цель данной работы – исследовать фотопроводимость и фотоэлектрические свойства гетероструктуры на основе двух органических материалов с различным типом проводимости и имеющих полосы поглощения электромагнитного излучения в разных частях оптического диапазона. В качестве таких материалов были выбраны: фталоцианин меди, который имеет дырочную проводимость и полосы поглощения в красно-оранжевой области видимого излучения, и периленовый пигмент N,N-диметилдиимид перилентетракарбоновой кислоты, у которого электронный тип проводимости и полосы поглощения в сине-зеленой области видимого излучения. Дополнительной целью исследования являлось изучение влияния на фотоэлектрические свойства гетероструктуры примесей, адсорбированных на границах раздела из окружающей среды.

Материалы и методы исследования

Тонкопленочные гетероструктуры осаждались на подложки из стекла. Они состоят из нескольких слоев (рис. 1): слоя прозрачного полупроводника – окислов индия и олова (ITO), слоя фталоцианина меди (CuPc) толщиной 50 нм, слоя N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (перилен) толщиной 50 нм и верхнего полупрозрачного электрода – золото (Au) толщиной 50 нм.

Осаждение пленок проводилось в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5 при остаточном давлении не более ~$5 \cdot 10^{-3}$ Па. Чтобы иметь возможность осаждать два органических слоя и металлический электрод в одном технологическом цикле, т. е. без нарушения вакуума, использовался метод термического распыления из

нескольких испарителей. Все слои имели различную конфигурацию, поэтому вещества напылялись через изготовленные из фольги маски, для смены которых была сконструирована специальная система смены масок. Подложки крепились над резистивными испарителями, на незначительном расстоянии от подложек располагались маски. Смена масок осуществлялась их параллельным смещением относительно подложек, при помощи электрического двигателя, управление которым осуществлялось с панели управления ВУП-5. Испарение мелкодисперсных порошков органических соединений осуществлялось из резистивных испарителей эффузионного типа, золото распылялось из резистивного испарителя-корзинки. Скорость испарения регулировалась изменением мощности нагревателя и составляла для пленок CuPc и перилена около 0.01 нм/с, а для пленки золота 0.3 нм/с.

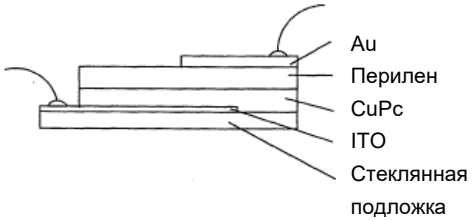


Рис. 1. Схематическое изображение структуры CuPc – перилен

Fig. 1. Schematic view of CuPc-perylene heterostructure

Установка для измерения спектров фото-ЭДС показана на рис. 2. Фото-ЭДС, создаваемое в цепи, измерялось электрометром В7Э-42. Источником монохроматического излучения был монохроматор спектрофотометра SPECORD M40. Установка для измерения спектров фотопроводимости гетереструктуры была аналогична установке для измерения спектров фото-ЭДС, но электрометром В7Э-42 в цепи измерялся ток, а напряжение в цепи создавалось источником постоянного напряжения.

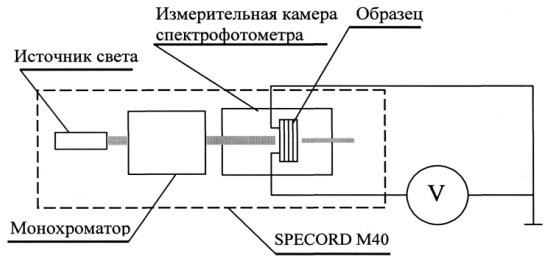


Рис. 2. Схема измерения спектров фото-ЭДС

Fig. 2. Photo-EMF measuring scheme

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны спектры поглощения структуры и отдельных слоев органических материалов фталоцианина меди и перилена. Фталоцианин меди имеет два максимума поглощения при 690.6 и 615 нм, перилен также имеет два пика – 571 и 476.7 нм. Как показано на рисунке, спектр поглощения структуры образуется путем наложения спектров поглощения отдельных красителей. На спектре поглощения структуры можно отметить те же пики, что и для фталоцианина и перилена.

На рис. 4 показаны спектры фото-ЭДС для гетероструктуры фталоцианин меди – перилен. Наблюдается различная величина фото-ЭДС для излучения одной длины волны при освещении через слой полупрозрачного золотого электрода и через слой ITO.

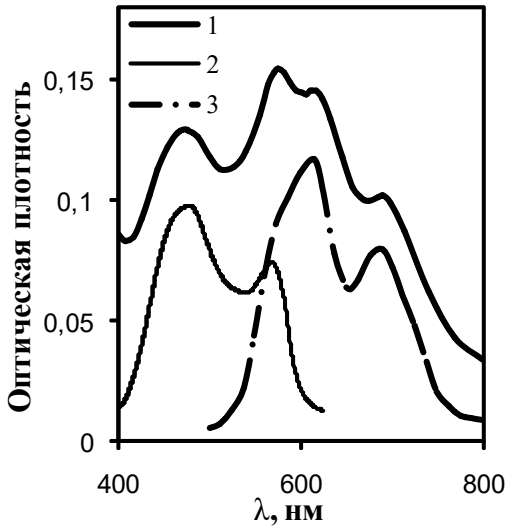


Рис. 3. Спектры поглощения гетероструктуры CuPc-перилен (1), перилена (2), фталоцианина меди (3)

Fig. 3. Absorption spectrums of CuPc-perylene heterostructure (1), perylene (2), CuPc (3)

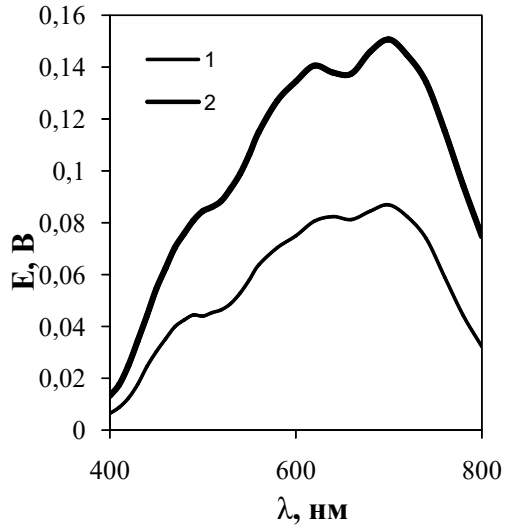


Рис. 4. Спектры фото-ЭДС гетероструктуры при освещении через золото (1) и через ITO (2)

Fig. 4. Photo-EMF spectrums of CuPc-perylene heterostructure with illumination through Au (1) and ITO (2)

Максимумы фото-ЭДС наблюдаются при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения фталоцианина меди и перилена. Таким образом, используя двухслойную гетероструктуру, состоящую из фталоцианина меди и перилена, можно увеличить светочувствительную область и спек-

тральную ширину области поглощения.

В работе были измерены спектры фотопроводимости для гетероструктуры при напряжении между электродами 1 В и при положительном потенциале на золотом электроде. Спектральная зависимость фотопроводимости гетероструктуры определяется спектром поглощения полупроводников, входящих в состав гетероструктуры, и фотопроводимость в интервале длин волн от 400 до 800 нм обусловлена собственной фотопроводимостью материалов гетероструктуры.

В данной работе были измерены вольтамперные характеристики гетероструктуры при освещении и в темноте, которые показаны на рис. 5.

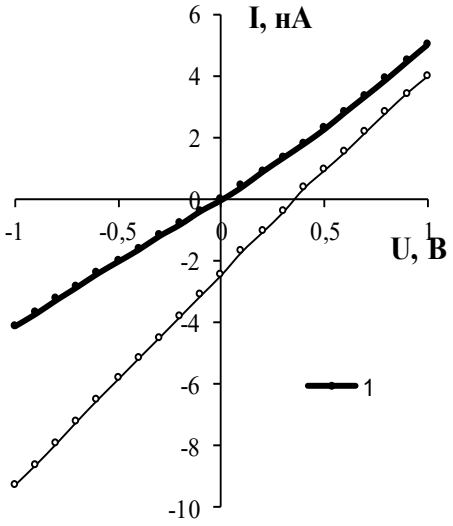


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика для гетероструктуры Au/перилен/CuPc/ITO, измеренные в темноте (1), при освещении через ITO (2)

Fig. 5. Volt-ampere characteristics of CuPc-perylene heterostructure in dark (1) and with illumination from ITO (2)

Изменение наклона при освещении указывает на наличие фотопроводимости в гетеростуктуре, при этом световая вольт-амперная характеристика не проходит через начало координат, что указывает на наличие фото-ЭДС гетероперехода около 0.35 В.

Для изучения влияния адсорбированного кислорода на свойства органической гетероструктуры были проведены исследования гетероструктуры с повышенной концентрацией адсорбированного кислорода на границе раздела между фталоцианином меди и периленом. Для этого при получении некоторых органических гетероструктур был осуществлен напуск воздуха в вакуумную камеру после напыления первого органического слоя (с выдержкой на воздухе в течение суток), что позволило увеличить концентрацию адсорбированного кислорода в области гетероперехода. На вольт-амперной характеристике такой гетероструктуры также наблюдается изменение наклона при освещении, но то, что они проходят через начало координат, показывает, что фото-ЭДС гетероперехода очень мала.

Заключение

Были получены органические гетероструктуры на основе фталоцианина меди и перилена. Установлено, что максимумы и минимумы на спектрах фотопроводимости и спектрах фото-ЭДС соответствуют максимумам и минимумам на спектрах оптического поглощения слоев перилена и CuPc, что доказывает, что в гетероструктуре на основе двух органических слоев больше светочувствительная область и спектральная ширина области преобразования излучения, чем в однослойных элементах на основе барьера Шоттки [4].

Экспериментально показана возможность управления электрофизическими свойствами гетероперехода между двумя органическими полупроводниками с прыжковым механизмом проводимости путем внедрения адсорбированных примесей на границу раздела между полупроводниками.

Изучение влияния адсорбированного кислорода на электрофизические свойства гетероперехода перилен/CuPc показало, что при увеличении концентрации кислорода на границе раздела перилен/CuPc происходит уменьшение фото-ЭДС, тогда как фотопроводимость органических слоев сохраняется.

Библиографические ссылки

1. Lutsyk P., Vertsimakha Ya., Nespurek S., Pomaz I. Photosensitive heterostructures made of sulfonamide zinc phthalocyanine and organic semiconductor. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2011; 535: 18-29.
2. Stanculescu A., Socol M., Grigorescu O., Stanculescu F. Electrical transport in crystalline perylene derivatives films for electronic devices. *Solid State Sciences* 2008; 10(12): 1762-1767.
3. Gorishnyi M.P., Koval'Chuk O.V., Verbitsky A.B., Vovk V.E., Koval'Chuk T.N. Optical and photoelectric properties of heterostuctures of fullerene C60 with phthalocyanines and tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2011; 535: 49-56.
4. Лаппо А.Н., Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Фотоэлектрические свойства гетероструктуры фталоцианин-периленовый пигмент. Отв. за издание И. В. Войтов Материалы 83-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). (1-14 февраля 2019 г.), г. Минск, Минск: БГТУ; 2019. С. 7.

References

1. Lutsyk P., Vertsimakha Ya., Nespurek S., Pomaz I. Photosensitive heterostructures made of sulfonamide zinc phthalocyanine and organic semiconductor. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2011; 535: 18-29.
2. Stanculescu A., Socol M., Grigorescu O., Stanculescu F. Electrical transport in crystalline perylene derivatives films for electronic devices. *Solid State Sciences* 2008; 10(12): 1762-1767.
3. Gorishnyi M.P., Koval'Chuk O.V., Verbitsky A.B., Vovk V.E., Koval'Chuk T.N. Optical and photoelectric properties of heterostuctures of fullerene C60 with phthalocyanines and tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2011; 535: 49-56.
4. Lappo A.N., Misevich A.V., Pochtennyy A.E. Fotoelektricheskie svoystva geterostruktury fta-lotsianin-perilenovyy pigment. Otv. za izdanie I. V. Voytov Materialy 83-y nauch.-tekhn. konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem). (1-14 fevralya 2019 g.), g. Minsk, Minsk: BGTU; 2019. S. 7.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФЕНА НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ С ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ГЕОСТАЦИОНАРНОЙ ОРБИТЕ ЗЕМЛИ

Я.Ю. Подрез, В.А. Мечинский, П.П. Кужир
Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,
ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь,
yaraslaupadrez@gmail.com, Vitaly.Mechinsky@cern.ch, polina.kuzhir@gmail.com

Графен за счет своих уникальных термоэлектрических и оптических свойств является перспективным материалом для разработки устройств для аэрокосмической промышленности. Воздействие космических лучей на устройства, находящиеся на геостационарной орбите, может приводить к возникновению дефектов как в приповерхностном слое, так и в объеме используемого материала, снижая производительность электронных устройств вплоть до полной деградации. В настоящей работе проведено моделирование взаимодействия ионизирующего излучения, а именно потока протонов, с мишенью – многослойным графеном на кварцевой подложке. В результате определены значения дислокаций атомов углерода в слое графена в зависимости от угла влета протонов, толщины кварцевой подложки, ориентации графена и кварца относительно потока протонов и энергии протонов. Результаты моделирования будут использованы для создания компонентной базы на основе графена для использования в условиях радиационного облучения.

Ключевые слова: графен; ионизирующее излучение; геостационарная орбита; дислокации; AP-8.

INTERACTION OF GRAPHENE ON THE QUARTZ SUBSTRATE WITH IONIZING RADIATION ON A GEOSTATIONARY EARTH ORBIT

Yaraslau Padrez, Vitaly Mechinsky, Polina Kuzhir
Research Institute for Nuclear Problems Belarusian State University,
11 Bobruyskaya Str., 220030 Minsk, Belarus,
yaraslaupadrez@gmail.com, Vitaly.Mechinsky@cern.ch, polina.kuzhir@gmail.com

Graphene, due to its unique thermoelectric and optical properties, is a promising material for the development of devices for the aerospace industry. The influence of cosmic rays on devices in geostationary orbit leads to the appearance of defects in both 2D structures and the substrate, reducing the performance and stability of electronic devices. In this work, we simulated the interaction of ionizing radiation, namely, the proton flux of different energies, with a target — graphene on a quartz substrate. As a result, the values of dislocations of carbon atoms in the graphene layer were determined depending on the values of input parameters (proton entry angle, quartz substrate thickness, graphene and quartz orientation relative to proton flux, proton energy). The simulation results will be used to create radiation devices based on graphene for the aerospace industry.

Keywords: graphen; ionizing radiation; geostationary orbit; dislocations; AP-8.

Введение

Графен представляет собой двумерный слой гексагонального углерода толщиной в один атом, обладает уникальными электронными, механическими, термоэлектрическими и оптическими свойствами [1, 2]. Это обусловливает огромный потенциал графена для разработки широкого спектра новых устройств, таких как транзисторы, солнечные элементы, батареи, биосенсоры, а также датчики ионизирующего излучения для аэрокосмической индустрии [3-10].

Стандартные полупроводниковые материалы, используемые в современной микроэлектронной промышленности, чувствительны к воздействию высокоэнергетического ионизирующего излучения, что отрицательно сказывается на их производительности и надежности работы. Воздействие ионизирующего излучения приводит к возникновению дефектов, влияющих на структуру и электронные характеристики материалов. Микроэлектронные устройства, находящиеся на геостационарной орбите, подвержены воздействию ионизирующего излучения, что может отрицательно сказаться на их функциональных свойствах. Определение влияния дефектов микроструктры на макроскопические физические свойства материалов важно для разработки устройств для работы в условиях повышенной радиационной нагрузки.

В свою очередь, интуитивно понятно, что вероятность взаимодействия свободностоящего монослоя атомов графита (т.е. графена) с ионизирующим излучением невысока. Взаимодействие ионов идет, главным образом, с объемной подложкой, поддерживающей графен, создавая в ней различные радиационные дефекты, в том числе вблизи интерфейса с 2D-материалом. Каждый из создаваемых дефектов (вакансии, междоузлии, пары Френкеля и др.) оказывает определенное влияние на производительность устройства.

Эти дефекты происходят из-за ионизации и смещения атомов, возбужденных падающим излучением. Например, ионизированный диоксид кремния может образовывать комплексные дефекты на интерфейсах посредством миграции и накопления вакансий. Одночастичные события могут вызывать постоянные отказы в работе устройств памяти и питания. Они также могут вызвать короткое замыкание в полевых транзисторах [11].

Космическая среда имеет сложную и динамичную структуру. Она включает в себя нейтральные

частицы, заряженные частицы, плазму, электрические и магнитные поля, солнечную и галактическую радиацию, каждый из которых может нанести серьезный ущерб аппаратуре использующийся на орбите [12]. Во время солнечных вспышек поток заряженных частиц (98-99% протонов, 1,5% α-частицы) может достигать 10^6 см$^{-2}$с$^{-1}$ с энергиями частиц в диапазоне 10^5-10^{11} эВ. В отсутствие спорадических событий на солнце, радиационное облучение на геостационарной орбите определяется галактическим космическим излучением, представленным приблизительно на 90% ядрами протонов, ~10% ядрами гелия, ~1% более тяжелых ядер, а также электронами, позитронами и антиадронами, доля которых составляет менее 1% от числа ядер [13].

Несмотря на то, что электронные устройства на основе графена обладают значительными преимуществами по сравнению с обычными микроэлектронными устройствами и демонстрируют очень многообещающие рабочие характеристики, число исследований, посвященных оценке работы этих устройств в условиях воздействия высокоэнергетического ионизирующего излучения, ограничено лишь несколькими работами. Так, в работе [14] авторами проведена оценка влияния гамма-излучения на насыщаемые поглотители на основе графена и лазеры с синхронизацией мод на основе данных материалов. В [15] исследовано влияние гамма-излучения на графеновые полевые транзисторы (GFET), показано, что такие устройства обладают минимальным снижением производительности, улучшенной стабильностью и значительно сниженным гистерезисом после длительного воздействия гамма-излучения по сравнению с классическими полупроводниковыми транзисторами.

В данной работе проведено моделирование взаимодействия протонов с различными энергиями с мишенью, представляющей собой структуру, состоящую из многослойного графена толщиной 3.14 нм (приблизительно 10 слоев) и кварцевой подложки переменной толщины, в результате чего определены количества дислокаций атомов углерода в слое графена и установлена их зависимость от входных параметров.

Материалы и методы

Все расчеты проводились для условий геостационарной орбиты, высота апогея и высота перигея составляли 35793.23 км, наклонение орбиты 0.00˚. В качестве модели для расчета потока протонов выбрана модель AP-8 [16]. Зависимость потока протонов от энергии представлена на рисунке 1.

Для расчета числа дислокаций в графене, вызванных потоком протонов, использована медленная модель «Поверхностного распыления / Монослойного бомбардирования» в программном обеспечении SRIM (находится в свободном доступе).

В качестве мишени использовали систему графен-кварц со следующими характеристиками: толщина слоя графена 3.14 нм; число протонов 10^5, толщины кварцевой подложки 10 нм, 100 нм, 10 мкм; углы между направлением потока протонов и исследуемой поверхностью 0˚ (для всех подложек), 80˚ (для подложек с толщиной 10 нм) и 45˚ (для подложек с толщиной 100 нм); энергия протонов составляла 100 кэВ (для подложек 10 нм, 100нм) и 100кэВ/1МэВ (для подложки с толщиной 10 мкм). Моделирование проводилось для двух случаев, представленных на рисунке 2.

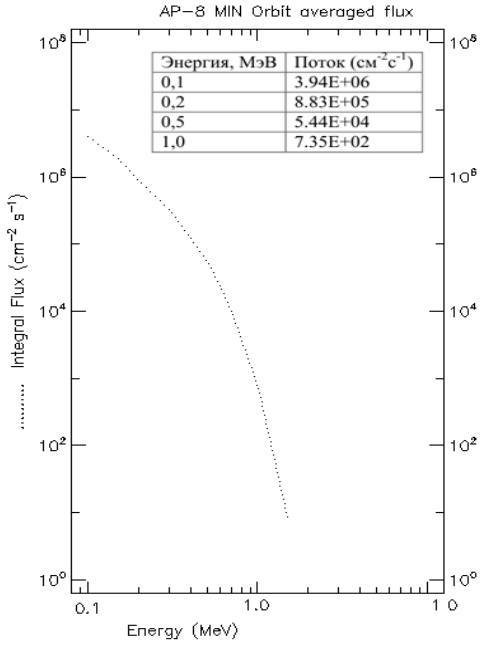


Рис. 1. Зависимость потока протонов от энергии в модели AP-8

Fig. 1. The dependence of the proton flux on energy in the model AP-8

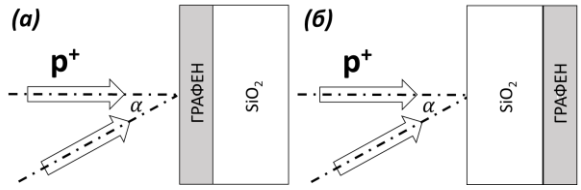


Рис. 2. Конфигурации моделируемой системы

Fig. 2. Configuration of the modelling system

В расчетах использованы следующие характерные значения энергий для графита: энергия замещения 28.0 эВ, энергия связи решетки 3.0 эВ, поверхностная энергия связи 7.41 эВ.

Результаты и их обсуждение

В результате моделирования процесса взаимодействия потока протонов с мишенью графен-кварц рассчитаны ожидаемые числа дислокаций атомов углерода в слое графена. Для конфигурации системы графит-кварц (рис.2 (а)) с толщиной подложки 10 нм, углом влета протонов 0˚ (вдоль нормали к поверхности), энергии протонов 100 кэВ для области графита получено среднее значение числа смещений ~1.5×10^{-4}/Å в расчете на один первичный протон. Тогда для слоя графена (толщина графита 3,14 нм) число дислокаций на первичный протон на толщину слоя графена составляет 4.71×10^{-3}. Из данных, представленных на рис.1, следует, что для протонов с энергией 100 кэВ величина потока равна 3.94×10^6 см$^{-2}$с$^{-1}$. Таким образом, для указанной конфигурации мишени ожидаемое число дислокаций составляет 18557/см^{2}с$^{-1}$.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.

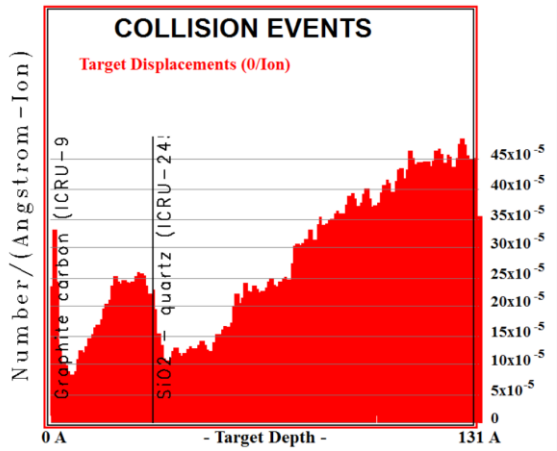


Рис. 3. Зависимость энергии смещения на один первичный протон от глубины проникновения излучения.

Fig. 3. The dependence energy loss to displacements production on one primary proton collisions by target atoms on the depth of radiation penetration

Для разных конфигураций мишени (см. рис. 2, (а) и (б)) и входных параметров (угол влета протонов, толщина SiO_2, энергия протонов) получены следующие значения чисел дислокации (таблицы 1, 2 и 3).

Таблица 1. Характерные параметры для мишени графен-кварц для конфигурации (а) (число протонов 10^5, энергия 100 кэВ)

Table 1. Characteristic parameters for a graphene-quartz target for configuration (a) (the number of protons is 10^5, the energy is 100 keV)

Конфигурация мишени	(а)			
Толщина SiO_2, нм	10		100	
Угол влета протонов, ˚	0	80	0	45
Число дислокаций, $см^{-2}с$	18557	148459	24743	61858

Таблица 2. Характерные параметры для мишени графен-кварц для конфигурации мишени (б) (число протонов 10^5, энергия 100 кэВ)

Table 2. Characteristic parameters for the graphene-quartz target for the target configuration (b) (the number of protons is 10^5, the energy is 100 keV)

Конфигурация мишени	(б)			
Толщина SiO_2, нм	10		100	
Угол влета протонов, град.	0	80	0	45
Число дислокаций, $см^{-2}с$	43340	222689	37115	55672

Таблица 3. Характерные параметры для мишени графен-кварц для разных значений энергии протонов (число протонов 10^5, угол влета протонов 0˚, толщина SiO_2 10 мкм)

Table 3. Characteristic parameters for a graphene-quartz target for different proton energies (the number of protons is 10^5, the angle of entry of protons is 0˚, the thickness of SiO_2 is 10 μm)

Конфигурация мишени	(б)	
Энергия протонов, кэВ	100	1000
Число дислокаций, $см^{-2}с^1$	24743	55672

Заключение

Проведена численная оценка дислокаций в графене на диэлектрической кварцевой подложке под действием ионизирующего излучения в геостационарной орбите Земли. Результаты моделирования подтверждают высокий потенциал такой системы для применений в космических условиях.

Результаты настоящего исследования будут в дальнейшем использованы для разработки электронных устройств на основе графена в интересах аэрокосмической отрасли.

Библиографические ссылки / References

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007; 6: 183-91.
2. Falkovsky L.A. Optical properties of graphene. *J Phys Conf Ser* 2008; 129: 012004.
3. Rehman M.A., Roy S.B., Akhtar I., Bhopal M.F., Choi W., Nazir G., et al. Thickness-dependent efficiency of directly grown graphene based solar cells. *Carbon* 2019; 148: 187-195.
4. Hossain M.B., Rana M.M., Abdulrazak L.F., Mitra S., Rahman M. Graphene-MoS2 with TiO_2SiO_2 layers based surface plasmon resonance biosensor: Numerical development for formalin detection. *Biochem Biophys Rep* 2019; 18: 100639.
5. Dutta V., Singh P., Shandilya P., Sharma S., Raizada P., Saini A.K., et al. Review on advances in photocatalytic water disinfection utilizing graphene and graphene derivatives-based nanocomposites. *J. Environ Chem. Eng.* 2019; 7: 103132.
6. Li X., Zhu B., Zhu J. Graphene oxide based materials for desalination. *Carbon* 2019; 146: 320-328.
7. Abdelkader B.A., Antar M.A., Laoui T., Khan Z. Development of graphene oxide-based membrane as a pretreatment for thermal seawater desalination. *Desalination* 2019; 465: 13-24.
8. Li S., Huang K., Fan Q., Yang S., Shen T., Mei T., et al. Highly sensitive solution-gated graphene transistors for label-free DNA detection. *Biosens Bioelectron* 2019; 136: 91-97.
9. Wang J., Liu Y., Cheng M., Zhao H., Wang J., Zhao Z., et al. Hierarchical porous carbon-graphene-based Lithium–Sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 2019; 318: 161–168.
10. Batignani G., Bettarini S., Borghi G., Boscardin M., Ciarrocchi A., Crivellari M., et al. Development of graphene-based ionizing radiation sensors. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect Accel Spectrometers Detect Assoc Equip* 2019; 936: 666-673.
11. Walker R.C., Shi T., Silva E.C., Jovanovic I., Robinson J.A. Radiation effects on two-dimensional materials: Radiation effects on two-dimensional materials. *Phys Status Solidi* A 2016; 213 :3065-3077.
12. Reitz G. Characteristic of the radiation field in low earth orbit and in deep space. *Z Für Med Phys* 2008; 18: 233-243.
13. Tibolla O., Blandford R.D. Cosmic Ray Origin – Beyond the Standard Models. *Nucl. Part. Phys. Proc.* 2018; 297-299: 1–5.
14. Kim D., Park N.H., Lee H., Lee J., Yeom D.-I., Kim J. Graphene-based saturable absorber and mode-locked laser behaviors under gamma-ray radiation. Photonics Res 2019; 7: 742.
15. Alexandrou K., Masurkar A., Edrees H., Wishart J.F., Hao Y., Petrone N., et al. Improving the radiation hardness of graphene field effect transistors. *Appl Phys Lett* 2016; 109: 153108.
16. Fung S.F. Recent Development in the NASA Trapped Radiation Models. In: Lemaire J.F., Heynderickx D., Baker D.N., editors. Geophys. Monogr. Ser., Washington, D. C.: American Geophysical Union; 2013, 79-91.

ПОВЕРХНОСТЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСОКОГО ГЕРМАНИЯ ИОНАМИ СЕРЕБРА

А.М. Рогов[1), 2)], В.И. Нуждин[2)], В.Ф. Валеев[2)], А.Л. Степанов[2)]
[1)]*Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия,*
[2)]*Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,*
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия
alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

Представлены результаты по регистрации поверхностных процессов, происходящих при низкоэнергетической высокодозовой имплантации монокристаллического c-Ge ионами серебра Ag^+ в интервале доз (D) от 6.2×10^{14} - 1.5×10^{17} ион/см^2 при постоянных значениях энергии 30 кэВ, плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см^2 и температурах подложки от 100 до 400 °С. Методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии, а также дифракции отраженных электронов обнаружено, что с ростом D до ~1.9×10^{16} ион/см^2 наблюдается образование слоя пористого германия (Ag:PGe), сопровождающееся распуханием имплантированной поверхности Ge на толщину до 25 нм. При дальнейшем увеличении D свыше ~1.9×10^{16} ион/см^2 возникает противоположный эффект, заключающийся в распылении PGe с постоянной скоростью ~ 3.6 нм/мин при эффективном коэффициенте распыления ~ 17.2. Экспериментально показано, что толщина распыленного слоя Ag:PGe для максимальной D составляет ~ 400 нм.

Ключевые слова: ионная имплантация; пористый германий; наночастицы серебра; распыление; распухание.

SURFACE PROCESSES ARRANGING AT IMPLANTATION OF MONOCRYSTAL GERMANY WITH SILVER IONS

Alexey M. Rogov[1),2)], Vladimir I. Nuzhdin[2)], Valery F. Valeev[2)], Andrey L. Stepanov[2)]
[1)]*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaia Str., 420008 Kazan, Russia*
[2)]*KazanPhysical-Technical Institute FSC KSC RAS, 10/7Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia*
alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

The results of registration of surface processes occurring during low-energy high-dose implantation of Ag^+ into single-crystal c-Ge with the dose range (D) from 6.2×10^{14} - 1.5×10^{17} ion/cm^2 with constant values E of 30 keV and current density in the ion beam of 5 μA/cm^2 and substrate temperatures from 100 to 400 °C are presented. Using scanning electron and probe microscopy, as well as diffraction of backscattered electrons, it was found that with increasing D to ~ 1.9×10^{16} ion/cm^2, a layer of porous germanium (Ag: PGe) is observed, accompanied by swelling of the implanted Ge surface up to 25 nm thick. With a further increase in D over ~ 1.9×10^{16} ion/cm^2, the opposite effect occurs, which consists in spattering of PGe at a constant rate of ~ 3.6 nm/min with an effective sputtering rate of ~ 17.2. It was experimentally shown that the thickness of the spattered Ag: PGe layer for a maximum D is ~ 400 nm.

Keywords: ion implantation; porous germanium; silver nanoparticles; spattering; swelling.

Введение

В настоящее время для в качестве материала для разработки и изготовления фотодетекторов и солнечных элементов рассматривается пористый германий (PGe) [1]. Полупроводник Ge характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а также непрямой широкой запрещенной зоной в Ge, составляющей ~ 0.67 эВ при комнатной температуре (300 К). Таким образом, Ge способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что может быть использовано для повышения эффективности комбинированных из различных материалов солнечных элементов за пределами спектральной чувствительности Si устройств [2].

Однако существуют некоторые ограничения, препятствующие активному использованию Ge на практике, в частности, недостаточно высокая поглощательная способность Ge солнечного излучения вблизи фундаментальной полосы поглощения полупроводника. Одним из решений проблемы преодоления слабого поглощения Ge является подход, заключающийся во внедрении в структуру полупроводника наночастиц благородных металлов и создания гибридных структур, например Ag:Ge [3, 4]. Идея данного подхода заключается в том, что под действием света в металлических наночастицах возникает поверхностный плазмонный резонанс электронов проводимости, который проявляется в интенсивном поглощении света частицами в области видимого и ближнего ИК диапазона [5, 6], что в сумме с матрицей Ge может обеспечить достаточно высокое поглощение света фотоэлементом на основе тонких слоев Ag:Ge.

Определенный интерес для фотовольтаических приложений могут представлять слои, состоящие также из PGe с наночастицами Ag (Ag:PGe). Известны структуры Ag:PG из нанонитий Ge с осажденными на них наночастицами Ag и Au, приготовленных химическим методом в растворе. Ранее был предложен также и физический способ создания тонких слоев Ag:PGe методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ пластин монокристаллического c-Ge в вакууме. Настоящая работа посвящена изучению процессов, происходящих на поверхности Ge, таким как ионное распухание и распыление.

Материалы и методы исследования

Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, дозами облучения (D) от 6.2×10^{14} до 1.5×10^{17} ион/см^2 и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см^2 на ионном ускорителе ИЛУ-3 при температурах от 100 до 400 С через поверхностную маску. В качестве маски использовались медные проволочные сетки с размерами ячеек 65 мкм. Морфология структурируемой поверхности имплантированного c-Ge исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов In-Lens при ускоряющем напряжении 5 кэВ и плотности тока 300 пА и сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Dimension FastScan (Bruker) в стандартном режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) и методом количественного наномеханического картирования. Структурные измерения имплантированного c-Ge также проводились методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) на СЭМ при наклоне образца относительно нормали зондирующего луча на угол равный 70° выполнялись с помощью детектора NordLys HKL (Oxford Instruments).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ДОЭ-изображения для исходного подложки c-Ge (рис. 1, а) и образцов, имплантированных малыми D 6.2×10^{14} и 1.8×10^{15} ион/см^2 (рис. 1, б, в). В первом случае (рис. 1, а) наблюдаются четкие контрастные линии Кикучи, соответствующие монокристаллу c-Ge. Автоматическая идентификация данного изображения с помощью компьютерной программы Aztec 2.1 показывает кристаллографическую ориентацию (100) кубической сингонии элементарной ячейки Ge с параметрами $a = b = c = 0.566$ нм и $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Для имплантированного образца Ag:Ge, сформированного при наименьшей D = 6.2×10^{14} ион/см^2 (рис. 1, б), на ДОЭ-изображении прослеживается суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки c-Ge (в виде слегка размытых полос Кикучи в центре изображения) и от аморфизованного приповерхностного слоя a-Ge (в виде диффузных колец по бокам изображения). Для повышенных значений D до 1.8×10^{15} ион/см^2 доля аморфной фазы возрастает, и Кикучи-изображения становятся лишь слегка заметными (рис. 1, в). Можно заключить, что данная D соответствует полной аморфизации имплантированного слоя.

На рис. 2 приведены примеры СЭМ-изображений поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных при малых (9.3×10^{15} ион/см^2 (рис. 2, а) и 1.0×10^{16} ион/см^2 (рис. 2, б)) и большом (1.5×10^{17} ион/см^2, рис. 2, в) значениях D имплантации. Наименьшая из рассмотренных D (рис. 2, а) соответствует пороговому значению, при достижении которой происходит образование наночастиц Ag в облученном Ge. Наличие металлических наночастиц на СЭМ-изображении прослеживается в виде сферических белых пятен более плотного вещества металла Ag по сравнению с темным цветом слегка структурированной поверхности Ge. Наночастицы распределены равномерно по поверхности образца, их размер достаточно мал и составляет ~ 2-5 нм. При этом поверхность имплантированного Ge перестает быть гладкой, по площади образца прослеживается образование вспученных холмов лабиринтовой структуры (PGe) высотой около 5 нм, относительно уровня поверхности зеркально-гладкой исходной подложки c-Ge.

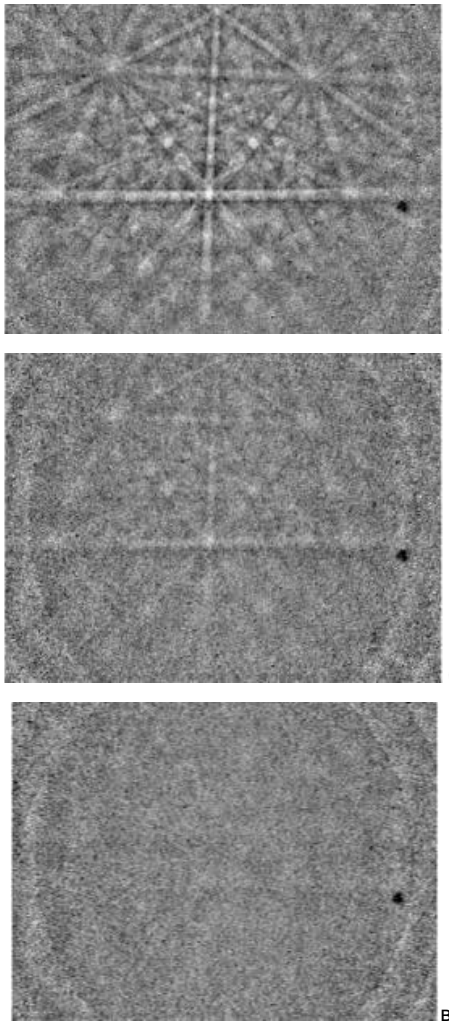
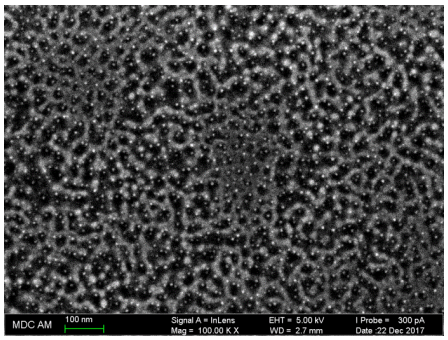


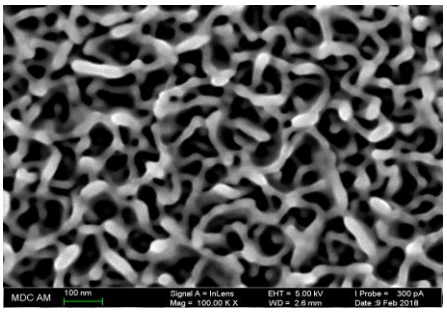
Рис. 1. ДОЭ-изображения поверхности Ge: исходная подложка (а) и после ее имплантации ионами Ag^+ дозами 6.2×10^{14}ион/см^2 (б) и 1.8×10^{15} (в).

Fig. 1. EBSD-images of Ge surface (a) and implanted with Ag^+ ions at various values of *D*: 6.2×10^{14} (b) and $1.8\cdot10^{15}$ (c), ion/cm^2

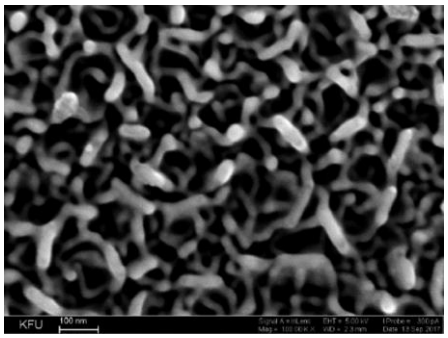
Синтез наночастиц Ag происходит после того, как в тонком поверхностном слое Ge накапливается достаточное количество имплантированных ионов Ag, нейтрализующихся в атомы, превышающего предел растворимости металла в Ge. В момент возникновении пресыщения атомы Ag, диффундируя по приповерхностному объему Ge, сегрегируют в сферические металлические наночастицы аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах во время химического синтеза, а также в силикатных стеклах и оксидных полупроводниках при их высокодозовой ионной имплантации.



а(*a*)



б(*b*)



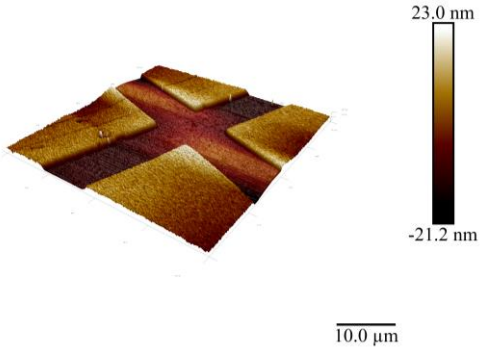
в(*c*)

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe сформированных имплантацией ионами Ag^+ при различных D: 9.3×10^{15} (а); 1.9×10^{16} (б) и $1,5\times10^{17}$ (в) ион/см^2

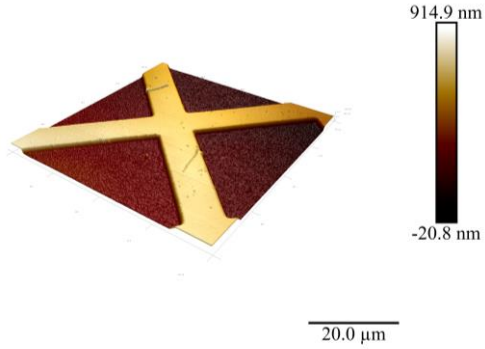
Fig. 2. SEM-images of Ag:PGe surface at various D: 9.3×10^{15} (*a*): 1.9×10^{16} (*b*) and $1.5\cdot10^{17}$ (*c*), ion/cm^2

При увеличении D при имплантации картина морфологии поверхности Ag:PGe заметно изменяется - образуется губчатая пористая структура (рис. 2, б). Поры выглядят в виде переплетающихся нанонитей аморфного Ge толщиной в несколько десятков нанометров. При исследовании D зависимости установлено, что пороговое значение образования губчатого PGe слоя происходит при DPGe = 1.9×10^{16} ион/см^2. В данном случае, крупные наночастицы Ag отчетливо наблюдаются на концах нанонитей, также яркими светлыми пятнами на СЭМ-изображении. При этом размер наночастиц Ag оказывается заметно крупнее, чем в предыдущем случае (рис. 2, а), и равны 20-40 нм. Можно предположить, что более мелкие наночастицы Ag покрывают сплошным слоем поверхности нанонитей Ge, однако их визуализация при помощи СЭМ, в такой трехмерной пористой губчатой структуре, затруднительна.

На рис. 3 представлены примеры 3D-СЗМ-изображений поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных облучением c-Ge ионами Ag^+ через маску. Установлено, что при превышении $D_{распух}$ = 9.3×10^{15} ион/см^2 начинается процесс распухания (увеличение объема облучаемого материала от исходного) поверхности имплантированного c-Ge.



а (*a*)



б (*b*)

Рис. 3. АСМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe сформированных имплантацией ионами Ag^+ при различных D: $1,25\times10^{16}$ (а) $1,5\times10^{17}$ (б) ион/см^2

Fig. 3. AFM-images of Ag:PGe surface at various D: 1.25×10^{16} (*a*) and $1.5\cdot10^{17}$ (*b*), ion/cm^2

Рис. 4, а демонстрирует максимальное распухание поверхности Ge, зарегистрированное для Ag:PGe, имплантированного при D = 1.25×10^{16} ион/см^2 в момент преодоления порога порообразования DPGe. Темное перекрестье на рис. 3а соответствует неимплатированной закрытой маской области образца c-Ge, а более светлые участки отражают поверхности PGe – ячейки решетки, подвергнутые имплантации. Как следует из рисунка, более светлые области образца имплантированных участков образца возвышаются над темными. Высота вспученного слоя по отношению к исходной поверхности составляет для данной D величину 25 нм. Иными словами, пористая область PGe возвышается над исходной поверхностью c-Ge, что соответствует эффекту ее распухания. Пример 3D-СЗМ-изображения, приведенный на рис. 3, б, демонстрирует проявление противоположенного процесса распуханию поверхности с ростом D, а именно ее распыление. Как следует из рисунка, в данном случае для D = 1.5×10^{17} ион/см^2 в образце Ag:PGe неимплантированная область c-Ge располагается заметно выше имплантированного участка PGe, то есть наблюдается эффективное распыление слоя PGe Для данной D измеренная толщина распыленного слоя PGe составляет ~ 400 нм.

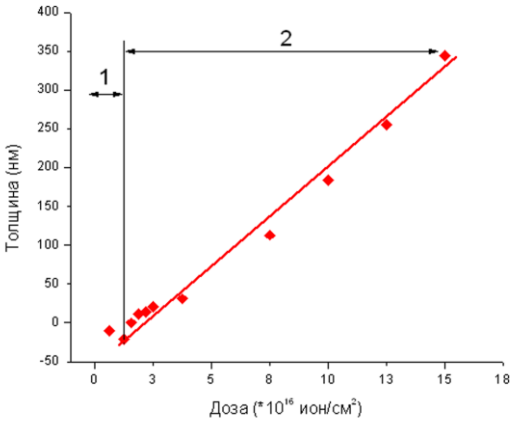


Рис. 4. Зависимость толщины распухаемого (1) и распыленного (2) имплантированных слоев Ag:PGe слоев от D

Fig. 4. Dependence of thiclness of swelled (1) and spattered layers of Ag:PGe from D

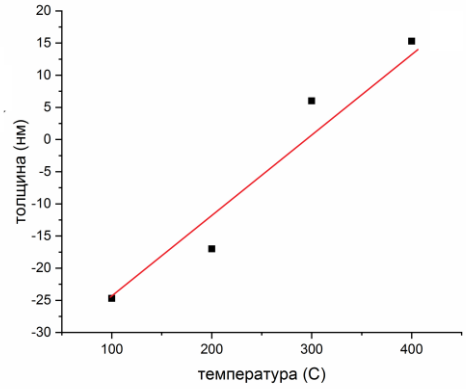


Рис. 5. Зависимость толщины распыленного имплантированного слоя Ag:PGe слоев температуры

Fig. 5. Dependence of thiclness of spattered layers of Ag:PGe from temperature

Для определения порогового D значения, после которого начинается процесс распыления (Dраспыл) Ge, имплантированного ионами Ag^+, была построена зависимость величины разности высоты или глубины имплантированного слоя относительно исходной неимплантированной поверхности для различных D (рис. 4). Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что с ростом D в интервале значений $6.2\times10^{15} < D < 2\times10^{16}$ ион/см^2 происходит образование PGe и, как следствие, распухание поверхности Ge. При последующем увеличении D = 2×10^{16} ион/см^2 наблюдается распыление PGe с постоянной скоростью ~ 3.6 нм/мин.

На рис 5 показан график зависимости толщины распыленного слоя от температуры подложки при одинаковых значениях D=2×10^{16} ион/см^2. Показано, что при температурах до 250 °С наблюдается распухание поверхности пористого германия, тогда как дальнейшее повышение температуры приводит к распылению. Данное явление, связано с увеличением подвижности атомов подложки при росте температуры и, следовательно, ускорению процесса аморфизации поверхности.

Заключение

В работе показано, что использование методики низкоэнергетической имплантации c-Ge ионами Ag^+ с энергией E = 30 кэВ при D от 6.2×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см^2 и J = 5 мкА/см^2 вызывает изменение структуры, топографии и фазового состава приповерхностного слоя Ge. Превышение пороговой дозы 9.3×10^{15} ион/см^2 приводит к формированию в облучаемом слое наночастиц Ag, однородно распределенных по поверхности.

Установлено, что на интервале доз 6.2×10^{15} ион/см^2 < D < 2×10^{16} ion/cm^2 происходит распухание поверхности Ge. Для D=1×10^{16} ион/см^2 наблюдается образование пористой губчатой структуры Ge. При последующем увеличении D до $D_{распыл}$ наблюдается противоположный распуханию эффект, т.е. распыление PGe с постоянной скоростью ~ 3.6 нм/мин

Показано, что в зависимости от D и температуры подложки возможно наблюдение как распыления, так и распухания поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РНФ № 17-12-01176 «Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами методом ионной имплантации».

Библиографические ссылки / References

1. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Föll H., Brendel R. Porous germanium layers by electrochemical etching for layer transfer processes of high-efficiency mulri-junction solar cells ECS Transactions. 2011; 33: 95-102.
2. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. *J. Electrochem. Society*. 2004; 151: 698-702.
3. .Kabacelik I., Turan R. Germanium solar cells prepared by ion im- plantation. *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2013; 7-8: 948-953.
4. Sorianello V., Colace L., Maragliano C., Fulgoni D., Nash L., Assanto G. Germanium-on-Glass solar cells: fabrication and characterization. *Opt. Mat. Express*. 2013; 3(2): 216-228.
5. Polman A. Plasmonics Applied. *Science* 2008; 322: 868-869.
6. Kreibig U., Volmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 533 p.

РЕЗОНАНСНОЕ ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА LO-ФОНОНАХ В КРИСТАЛЛЕ GaN

Л.Е. Семенова
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия,
sl@kapella.gpi.ru

Представлены результаты теоретического исследования резонансного гиперкомбинационного рассеяния света на LO-фононах в кристалле GaN структуры вюртцита с учетом экситонов Ванье в качестве промежуточных виртуальных состояний электронной системы. Рассмотрены различные последовательности промежуточных экситонных состояний.

Ключевые слова: гиперкомбинационное рассеяние; полупроводник; экситон.

RESONANT HYPER-RAMAN SCATTERING OF LIGHT BY LO-PHONONS IN A GaN CRYSTAL

L.E. Semenova
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia,
sl@kapella.gpi.ru

The theoretical treatment of the hyper-Raman scattering (HRS) of light by LO-phonons under two-photon excitation near the absorption edge is given for a GaN crystal of the wurtzite structure. The HRS is considered for the scattering geometry *z(yyz)x*. The Wannier excitons are taken into account as intermediate virtual states of an electronic system. The contributions of different sequences of intermediate excitonic states to the HRS are considered.

Keywords: hyper-Raman scattering; semiconductor; exciton.

Введение

При гиперкомбинационном рассеянии (ГКР) в результате взаимодействия двух квантов возбуждающего излучения с элементарными возбуждениями среды происходит рождение одного кванта рассеянного света. Особый интерес представляет ГКР в полупроводниках при двухфотонном возбуждении вблизи края поглощения, поскольку позволяет получать информацию о механизмах рассеяния. Резонансное ГКР света на оптических фононах наблюдалось в ряде полупроводников [1-3]. В работах [4-5] было показано, что основной вклад в ГКР вносит внутризонный фрелиховский механизм рассеяния, которому соответствует последовательность промежуточных экситонных состояний *s-p-s*.

В представленной работе рассматривается резонансное ГКР света на LO-фононах в кристалле GaN структуры вюртцита для геометрии рассеяния *z(yyz)x*.

Теоретическая модель

При двухфотонном возбуждении вблизи края поглощения полупроводника стоксово однофононное ГКР может описываться следующей последовательностью процессов: поглощение двух фотонов возбуждающего излучения с частотой ω_L и поляризацией $\boldsymbol{\varepsilon}_L$, рождение фонона с частотой ω_P и излучение фотона рассеянного света (ω_S, $\boldsymbol{\varepsilon}_S$). В представленной работе рассматриваются экситоны Ванье в качестве промежуточных состояний электронной системы и внутризонный фрелиховский механизм экситон-фононного взаимодействия в приближении нулевого волнового вектора фонона.

В кристалле GaN структуры вюртцита, как известно, валентная зона *v* связана с *p*-уровнями и в центре зоны Бриллюэна расщеплена вследствие анизотропии кристалла и спин-орбитального взаимодействия на три близко-лежащие подзоны симметрии Γ_9, Γ_7 и Γ_7 [6-7]. Экситоны, образованные электронами с нижней зоны проводимости *c* и дырками с подзон Γ_9, Γ_7 и Γ_7 относятся к экситонным сериям A, B и C, соответственно [6].

Поскольку в рассматриваемой в данной работе геометрии рассеяния *z(yyz)x* последовательности промежуточных экситонных состояний, относящихся к одной серии, *s-p-s* не вносят вклад в ГКР, стоит рассмотреть процессы, включающие двухфотонные переходы в *s*-экситонные состояния, которые можно описывать в рамках как двухзонной, так и трехзонной моделей [8, 9]. В первом случае этому процессу соответствует последовательность промежуточных экситонных состояний *p-s-p* [5], т.е. он включает слабо-запрещенные дипольные переходы в экситонные состояния *p*-типа, которые описываются матричными элементами [8-10]:

$$\Pi_{\Lambda 0} = \varepsilon_\alpha \sum_{j_c, j_v} \mathrm{M}^{\alpha'\alpha}_{j_c j_v} \left(\hat{p}_{\alpha'} \chi^{\lambda}_{j_c j_v}(\vec{r}) \right)^* \Big|_{r=0} , \qquad (1)$$

где $\hat{p}_\alpha = -i\hbar\,\partial/\partial r_\alpha$, $\chi^{\lambda}_{cv}(\mathbf{r})$ – волновая функция относительного электронно-дырочного движения, j_c и j_v обозначают состояния электрона в вырожденной зоне проводимости *c* и дырки в вырожденной зоне валентности *v*, соответственно. Параметр $M^{\alpha\beta}_{cv}$ определяется соотношением [8, 10]:

$$M_{cv}^{\alpha\beta} = \frac{1}{m}\sum_i{}' \left[\frac{\pi_{ci}^{\alpha}\pi_{iv}^{\beta}}{E_{ci}} + \frac{\pi_{ci}^{\beta}\pi_{iv}^{\alpha}}{E_{vi}} \right], \quad (2)$$

где π_{cv} – межзонный матричный элемент оператора импульса. Поскольку зонная структура кристалла известна, то с применением правил отбора можно определить ненулевые параметры $M_{cv}^{\alpha\beta}$. Матричные элементы дипольных переходов между *s*- и *p*-экситонными состояниями имеют вид [9]:

$$\Pi_{\Lambda'\Lambda} = \varepsilon_\alpha \sum_{j_c', j_v', j_c, j_v} \left[\delta_{j_v j_v'} M_{j_c' j_c}^{\alpha'\alpha} - \delta_{j_c j_c'} M_{j_v j_v'}^{\alpha'\alpha} \right] \times \left\langle \chi_{j_c' j_v'}^{\lambda'} \middle| \hat{p}_{\alpha'} \middle| \chi_{j_c j_v}^{\lambda} \right\rangle \quad (3)$$

В рамках трехзонной модели для двухфотонных переходов в экситоны *s*-типа в качестве промежуточных состояний рассматриваются *s*-экситоны, связанные с более глубокой зоной валентности *v'* или вышележащей зоной проводимости *c'* [9]. Таким образом, рассматриваемый процесс ГКР может описываться с помощью двухзонной и трехзонной моделей [5].

Результаты и их обсуждение

В геометрии рассеяния *z(yyz)x* возможны процессы ГКР, включающие двухфотонные переходы в *s*-экситонные состояния B и C серий. Были рассмотрены вклады трехзонной модели и последовательностей промежуточных экситонных состояний, относящихся к одной серии, *p-s-p* в ГКР. Поскольку расщепление между подзонами много меньше, чем ширина запрещенной зоны, можно показать, что вклады этих процессов рассеяния в сечение ГКР зависят от $C_{13} = M_{c_1 v_3}^{ZZ\,*} M_{c_1 v_3}^{XX}$, где предполагается, что v_3 относится к подзоне B (Γ_7).

Вследствие сложной расщепленной валентной зоны кристалла также возможны дипольные переходы между *s*- и *p*-экситонами, относящимися к разным подзонам. С учетом этих переходов в рассматриваемой геометрии рассеяния последовательность промежуточных экситонных состояний *s-p-s* также вносит вклад в ГКР, который зависит от параметров $M_{j_v j_v'}^{\alpha'\alpha}$.

Для GaN были выполнены оценки частотной зависимости сечения ГКР $d\sigma/d\Omega$ с учетом вкладов последовательностей промежуточных состояний *s-p-s*, последовательностей промежуточных экситонных состояний одной серии *p-s-p*, и механизма рассеяния, который включает двухфотонный переход в *s*-экситонные состояния и описывается в рамках трехзонной модели. При этом предполагалось, что основной вклад в $M_{j_v j_v'}^{\alpha'\alpha}$ вносят члены, связанные с дипольными переходами в ближайшую разрешенную зону, которая в рассматриваемом случае является нижней зоной проводимости *c*. Матричные элементы межзонных дипольных переходов оценивались с помощью модели почти свободных электронов. При суммировании по промежуточным экситонным состояниям использовался метод функций Грина [5,11]. Расчеты были выполнены с учетом $\hbar\omega_P$ = 0.091 эВ [12], полуширины экситонных линий $\Gamma_A = \Gamma_B$= 0.006 эВ и Γ_C = 0.014 эВ [13] и параметров кристалла, полученных в работе [6]: ширина запрещенной зоны E_{cv} =3.504 эВ; расщепление между подзонами E_{AB} = 0.006 эВ и E_{BC} = 0.037 эВ; экситонный ридберг $R_A = R_B$ = 0.02 эВ и R_C = 0.018 эВ; приведенная масса экситона $\mu_A = \mu_B$ = 0.13m и μ_C = 0.12m, где m – масса электрона. При вычислении вклада трехзонной модели в ГКР в качестве промежуточных состояний рассматривались экситоны, образованные электроном с вышележащей зоны проводимости *c'* и дыркой с верхней валентной зоны *v*. При этом предполагалось, что $E_{c'v} \approx 10$ эВ [14]. В подзонах Γ_7 происходит смешивание волновых функций u_1 и u_5, преобразующихся по неприводимым представлениям Γ_1 и Γ_5, соответственно [7]. Для $|q_7|^2$, определяющего часть волновых функций u_1 в верхней валентной зоне Γ_7, из измеренных сил осцилляторов в работе [15], было получено, что $|q_7|^2 \approx 0.28$. Поскольку параметры $M_{cv}^{\alpha\beta}$ неизвестны, в данной работе расчеты были выполнены для трех случаев C_{13} = 1, 2 и 5. Результаты представлены на рис.1. Как видно из рисунка, на частотной зависимости $d\sigma/d\Omega$ небольшой пик, соответствующий двухфотонному резонансу с экситонным уровнем $B_{n=1}$, заметен при C_{13} = 5.

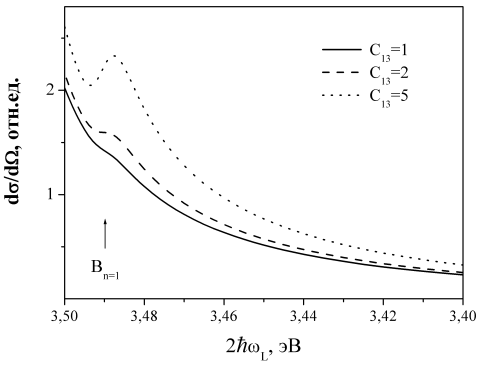


Рис. 1. Поперечное сечение ГКР света на LO-фононах в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения

Fig. 1. The cross section of the HRS of light by LO-phonons as a function of the doubled energy of photons of exciting radiation

Процесс ГКР, соответствующий последовательности промежуточных состояний *p-s-p,* также может включать дипольные переходы между экситонами, относящимися к разным подзонам. Причем, их влияние на частотную зависимость сечения процесса ГКР, включающего двухфотонные переходы на *s*-экситонные состояния, может оказаться заметным, т.к. вклады трехзонной модели и последовательностей промежуточных состояний одной серии *p-s-p* противоположны по знаку [5, 9]. Были получены выражения для вкладов в ГКР последовательностей промежуточных состояний, относящихся к разным подзонам, *p-s-p*, которые, как оказалось, зависят не только от $M_{c_1 v_3}^{ZZ}$ и $M_{c_1 v_3}^{XX}$, но и $M_{c_1 v_1}^{ZX}$, где v_1 относится к подзоне A (Γ_9). А для оценки соответствующих параметров $M_{j_v j_v'}^{\alpha'\alpha}$ в этом случае необходимо также учитывать переходы на нижележащую валентную зону *v'* ($E_{vv'} \approx 1.1$ эВ [13]). На рис. 2 показана частотная зависимость сечения рассеяния, вычисленная для процесса ГКР, включающего

двухфотонные переходы в *s*-экситонные состояния с учетом переходов между подзонами. Расчеты были выполнены для $|M^{XX}_{c_1v_3}| = |M^{ZX}_{c_1v_1}|$ (кривая 1), $|M^{ZX}_{c_1v_1}| << |M^{XX}_{c_1v_3}|$ (кривая 2), $|M^{ZX}_{c_1v_1}| / |M^{XX}_{c_1v_3}| = 2$ (кривая 3). На рисунке также показано сечение ГКР, при вычислении которого не учитывались переходы между экситонами, относящимися к разным подзонам (кривая 4).

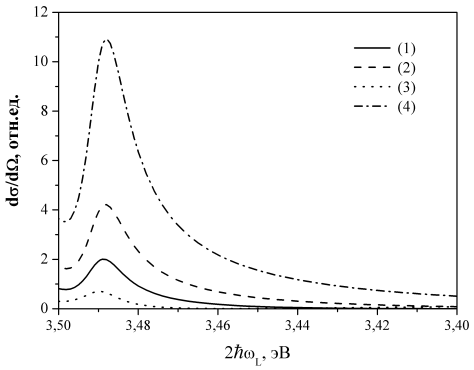


Рис. 2. Поперечное сечение ГКР, вычисленное с учетом механизма рассеяния, который включает двухфотонные переходы в *s*-экситонные состояния.

Fig. 2. The HRS cross section calculated, taking into account the scattering mechanism including the two-photon transitions to the *s*-exciton states.

Заключение

В работе представлен анализ резонансного ГКР света на LO-фононах в GaN для геометрии рассеяния *z(yyz)x* с учетом различных последовательностей промежуточных экситонных состояний. Показано, что процессы ГКР включающие дипольные переходы между *s*- и *p*-экситонами, связанными с разными подзонами, могут оказывать влияние на частотную зависимость сечения рассеяния.

Библиографические ссылки

1. Inoue K., Yoshida K., Minami F., Kato Y. Two-photon resonant hyper-Raman scattering by optic phonons due to the 2P exciton of ZnSe. *Phys. Rev B* 1992; 45(15): 8807-8810.
2. Watanabe K., Inoue K., Minami F. Resonant phenomena of hyper-Raman scattering of optic phonons in TiO_2 crystal. *Phys. Rev. B* 1992; 46(4): 2024-2033.
3. Maslov V.A., Ondriash K.K., Polivanov Yu.N., Prokhorov K.A., Semenova L.E., Chuzavkov Yu.L. Observation of resonant hyper Raman scattering of light in CdS crystal using a tunable optical parametric oscillator. *Laser Physics* 1996; 6(1): 132-143.
4. Garcia-Cristobal A., Cantarero A., Trallero-Giner C., Cardona M. Resonant hyper-Raman scattering in semiconductors. *Phys. Rev. B* 1998; 58(16): 10443-10451.
5. Semenova L.E., Prokhorov K.A. Theoretical investigation of the resonant hyper-Raman scattering by optical phonons. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 2003; 123(5): 1048-1058.
6. Chen G.D., Smith M., Lin J.Y., Jiang H.X., Wei S.-H. Khan M.A. et al. Fundamental optical transitions in GaN. *Appl. Phys. Lett*. 1996; 68(20): 2784-2786.
7. Gutsche E., Jahne E. Spin-orbit splitting of the valence band of wurtzite type crystals. *Phys. Stat. Sol*. 1967; 19(2): 823-832.
8. Mahan G.D. Theory of two-photon spectroscopy in solids. *Phys. Rev*. 1968*;* 170(3): 825-838.
9. Rustagi *K.C.*, Pradere F., Mysyrowicz A. Two-photon absorption in Cu_2O. *Phys. Rev. B* 1973*;* 8(6): 2721-2732.
10. Denisov M.M., Makarov V.P. Longitudinal and transverse excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1973; 56(1): 9-59.
11. Hostler L. Coulomb Green's functions and the furry approximation. *J. Math. Phys*. 1964; 5(5): 591-611.
12. Siegle H., Kaczmarczyk G., Filippidis L., Litvinchuk A.P., Hoffmann A., Thomsen C. Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. *Phys. Rev. B* 1997; 55(11): 7000-7004.
13. Tchounkeu M., Briot O., Gil B., Alexis J.P., Aulombard R.-L. Optical properties of GaN epilayers on sapphire. *J. Appl. Phys*. 1996; 80(9): 5352-5360.
14. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L., Shirley E.L., Louie S.G. Quasiparticle band structure of AIN and GaN. *Phys. Rev. B* 1993; 48(16): 11810-11816.
15. Gil B., Alemu A. Optical anisotropy of excitons in strained GaN epilayers grown along the <1010> direction. *Phys. Rev. B* 1997; 56(19): 12446-12453.

References

1. Inoue K., Yoshida K., Minami F., Kato Y. Two-photon resonant hyper-Raman scattering by optic phonons due to the 2P exciton of ZnSe. *Phys. Rev B* 1992; 45(15): 8807-8810.
2. Watanabe K., Inoue K., Minami F. Resonant phenomena of hyper-Raman scattering of optic phonons in TiO_2 crystal. *Phys. Rev. B* 1992; 46(4): 2024-2033.
3. Maslov V.A., Ondriash K.K., Polivanov Yu.N., Prokhorov K.A., Semenova L.E., Chuzavkov Yu.L. Observation of resonant hyper Raman scattering of light in CdS crystal using a tunable optical parametric oscillator. *Laser Physics* 1996; 6(1): 132-143.
4. Garcia-Cristobal A., Cantarero A., Trallero-Giner C., Cardona M. Resonant hyper-Raman scattering in semiconductors. *Phys. Rev. B* 1998; 58(16): 10443-10451.
5. Semenova L.E., Prokhorov K.A. Theoretical investigation of the resonant hyper-Raman scattering by optical phonons. *JETP* 2003; 96(5): 922-931.
6. Chen G.D., Smith M., Lin J.Y., Jiang H.X., Wei S.-H. Khan M.A. et al. Fundamental optical transitions in GaN. *Appl. Phys. Lett*. 1996; 68(20): 2784-2786.
7. Gutsche E., Jahne E. Spin-orbit splitting of the valence band of wurtzite type crystals. *Phys. Stat. Sol*. 1967; 19(2): 823-832.
8. Mahan G.D. Theory of two-photon spectroscopy in solids. *Phys. Rev*. 1968*;* 170(3): 825-838.
9. Rustagi *K.C.*, Pradere F., Mysyrowicz A. Two-photon absorption in Cu_2O. *Phys. Rev. B* 1973; 8(6): 2721-2732.
10. Denisov M.M., Makarov V.P. Longitudinal and transverse excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1973; 56(1): 9-59.
11. Hostler L. Coulomb Green's functions and the furry approximation. *J. Math. Phys*. 1964; 5(5): 591-611.
12. Siegle H., Kaczmarczyk G., Filippidis L., Litvinchuk A.P., Hoffmann A., Thomsen C. Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. *Phys. Rev. B* 1997; 55(11): 7000-7004.
13. Tchounkeu M., Briot O., Gil B., Alexis J.P., Aulombard R.-L. Optical properties of GaN epilayers on sapphire. *J. Appl. Phys*. 1996; 80(9): 5352-5360.
14. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L., Shirley E.L., Louie S.G. Quasiparticle band structure of AIN and GaN. *Phys. Rev. B* 1993; 48(16): 11810-11816.
15. Gil B., Alemu A. Optical anisotropy of excitons in strained GaN epilayers grown along the <1010> direction. *Phys. Rev. B* 1997; 56(19): 12446-12453.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 532 НМ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННОМ ВАНАДИЕМ КРИСТАЛЛЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА

С.М. Шандаров[1)], М.Г. Кистенева[1)], В.Г. Дю[1)], С.В. Смирнов[1)], Ю.Ф. Каргин[2)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники*
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия
[2)]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru, valeriya.dyu@gmail.com,
serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 и их изменений, наблюдаемых при воздействии непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и отжиге в воздушной атмосфере при температуре 200 °С. Показано, что отжиг кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 в воздушной атмосфере при температуре 200 °С приводит к увеличению показателя поглощения в спектральном диапазоне 515 – 1000 нм, а последующая засветка лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к его просветлению. Спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей.

Ключевые слова: титанат висмута; оптическое поглощение; спектральная зависимость; лазерное излучение.

THE INFLUENCE OF LASER IRRADIATION AT WAVELENGTH OF 532 nm ON OPTICAL ABSORPTION OF VANADIUM-DOPED BISMUTH TITANIUM OXIDE CRYSTAL

Stanislav Shandarov[1)], Marina Kisteneva[1)], Valeria Dyu, Serafim Smirnov[1)], and Yuryi Kargin[2)]
[1)]*State University of Control System and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia*
[2)]*Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, 119991 Moscow, Russia*
stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru, valeriya.dyu@gmail.com,
serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

The results of experimental studies of the spectral dependences of optical absorption in a $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 crystal and their changes observed upon exposure to continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm and annealing in air at 200 ° C are presented. It is shown that annealing of the $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 crystal in an air atmosphere at a temperature of 200 ° C leads to an increase in the absorption coefficient in the spectral range 515–1000 nm, and the subsequent illumination with laser radiation with a wavelength of 532 nm leads to its bleaching. The difference spectrum dependences of changes in the optical absorption coefficients demonstrate a resonance nature of absorption, due to intracentre transitions. The optical absorption spectra were approximated in the framework of the impurity absorption model, which takes into account the contribution of both photoexcitation of electrons to the conduction band from deep donor centers with a normal distribution law of concentrations in terms of ionization energy, and intracenter transitions with Gaussian type of frequency dependencies. We take into account four intracenter transitions with Gaussian spectral characteristics with maxima at quantum energies equal to 1.50; 1.63; 1.76; and 2.44 eV. For the transitions of electrons to the conduction band four deep donor centers were taken into account with average ionization energies of 1.01; 1.24; 1.90 and 2.67 eV. Calculations show that an increase in the absorption in the range from 515 nm to 1000 nm in the $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 crystal caused by annealing in air at 200 ° C may be associated with an increase in the contributions of all intracenter transitions to it and with an increase of the electron filling of centers with with an ionization energy of 1.90 eV. But there is a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.24 and 2.67 eV. When an annealed crystal is irradiated by radiation with a quantum energy of ~ 2.33 eV, the decrease in optical absorption occurs due to a decrease in the contribution of all intracenter transitions and a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.01; 1.24; 1.90 eV.

Keywords: bismuth titanium oxide; optical absorption; spectral dependence; laser radiation.

Введение

Кубические кристаллы класса силленитов $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) и $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO), характеризующиеся сравнительно высокими значениями скорости фоторефрактивного отклика, хорошими электрооптическими, фотохромными и фотопроводящими свойствами, часто используются в качестве фоточувствительной среды в динамической голографии [1-3].

Воздействие оптического излучения на силленитыприводит к фотохромным изменениям их оптического поглощения, связанных с дефектными центрами, энергетические уровни которых локализованы в запрещенной зоне. Диапазон длин волн лазерного излучения, которое чаще всего используется для исследования фоторефрактивных эффектов в силленитах и для различных приложений, простирается от 442 нм до 1064 нм и может быть отнесен к области примесного поглощения [4]. Считается установленным, что поглощение в силленитах в примесной области обусловлено, в первую очередь, собственными структурными дефектами [2, 3]. Фотовозбуждение электронов с этих глубоких центров обуславливает широкое плечо в спектре примесного поглощения силленитов, наблюдаемое в области энергии квантов светового

излучения 2.3 – 3.2 эВ [2, 3]. Эти центры, играющие роль доноров и ловушек для электронов и дырок, обуславливают перераспределение носителей заряда под действием различных внешних воздействий, таких как температурный отжиг и оптическая засветка [2, 5, 6]. В результате термо- или фотоиндуцированных изменений зарядовых состояний дефектных центров наблюдается изменение оптического поглощения, которое может оказывать значительное влияние на характеристики устройств, использующих кристаллы силленитов [7].

В то же время, как отмечается в [2, 3], примеси оказывают значительное влияние на фоторефрактивные параметры кристаллов силленитов. Это может быть связано с тем, что легирование кристаллов может приводить как к появлению новых глубоких уровней, так и к изменению параметров структурных дефектов, характерных для нелегированных образцов [3].

Таким образом, регистрация изменений в спектрах как нелегированных, так и легированных кристаллов, обусловленных влиянием внешних воздействий в результате термо- или фотоиндуцированных изменений зарядовых состояний дефектных центров, позволяет определить энергетические параметры соответствующих дефектов, являющихся структурными и развить существующие модели фоторефрактивного эффекта в кристаллах силленитов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в легированном ванадием кристалле титаната висмута $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$ и их изменений, наблюдаемых после воздействия непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и в результате отжига в воздушной атмосфере при температуре 200 °C. Полученные спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей [4].

Методика эксперимента

В экспериментах использовался легированный ванадием кристалл титаната висмута $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$. Исследованный образец был выращен TSSG-методом [3], имел полированные грани и толщину d = 4.6 мм вдоль кристаллографического направления [100]. Его спектры пропускания регистрировались в исходном состоянии и после каждого этапа воздействия с помощью спектрофотометра Genesys-2 в диапазоне 515 – 1000 нм. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная спектральная зависимость оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$, предварительно выдержанном в темновых условиях при комнатной температуре в течение нескольких суток, представлена кружками на рис. 1 (зависимость 1). Эксперименты по влиянию воздействия лазерного излучения с длинами волн 532 и 655 нм на такой кристалл не выявили заметных изменений в спектре оптического поглощения.

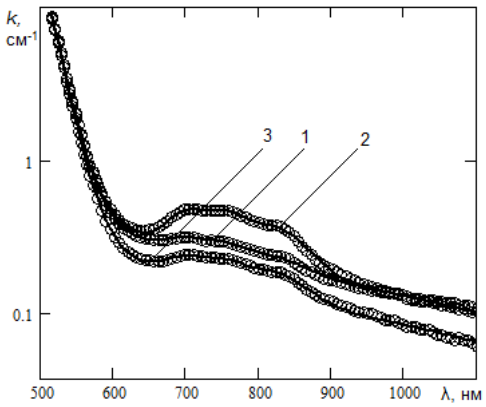


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости показателя оптического поглощения кристалла $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$ в исходном состоянии (1), подвергнутого отжигу в воздушной атмосфере (2) и экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм (3). Кружки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 1. Experimental optical absorption spectra of the $Bi_{12}TiO_{20}$: V_2O_5 crystal in the initial state (1), subjected to annealing in an air atmosphere (2) and exposed to laser radiation with the wavelength of 532 nm (3). The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

После этого исследуемый образец был подвергнут отжигу в воздушной атмосфере при температуре 200 °C продолжительностью 60 минут, с последующим охлаждением в используемой печи естественным образом до комнатной температуры в течение ~24 часов. Экспериментальная спектральная зависимость 2 оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$, полученная после его отжига, показана кружками на рис. 1.

Далее кристалл был подвергнут облучению непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм с интенсивностью 10 мВт/см^2 на входной грани кристалла. Облучение кристалла осуществлялось до насыщения в спектрах оптического поглощения k(λ) в 12 этапов с суммарной продолжительностью 15 часов. Спектральная зависимость 3 оптического поглощения кристалла, после его засветки зеленым светом, также представлена кружками на рис.1.

Проведенные измерения спектров оптического пропускания при 300 К в диапазоне 515 – 1000 нм показали, что в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$ температурный отжиг приводит к увеличению поглощения, а проведенная после отжига засветка зеленым излучением – к его уменьшению. Полученные экспериментальные результаты для кристалла $Bi_{12}TiO_{20}:V_2O_5$ существенно отличается от таковых, полученных для нелегированных и легированных кристаллов силленитов. Так, проведенные ранее [4] измерения спектров оптического пропускания в легированном алюминием кристалле титаната висмута $Bi_{12}TiO_{20}$:Al при 300 К в диапазоне 486 –

1000 нм показали, что температурный отжиг приводит к уменьшению поглощения, а засветка зеленым излучением – к его увеличению.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости, характеризующие изменения оптического поглощения Δk(λ) при затемнении кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 в результате отжига в воздушной атмосфере (зависимость 1), и изменения оптического поглощения при просветлении отожженного кристалла, экспонированного зеленым светом с λ_i = 532 нм (зависимость 2). Спектральные зависимости Δk(λ) получены вычитанием показателей поглощения для отожженного кристалла и для его исходного состояния (зависимость 1). Зависимость 2 на рис. 2 получена вычитанием данных для показателя поглощения отожженного кристалла, и его значений, наблюдаемых после экспонирования зеленым светом.

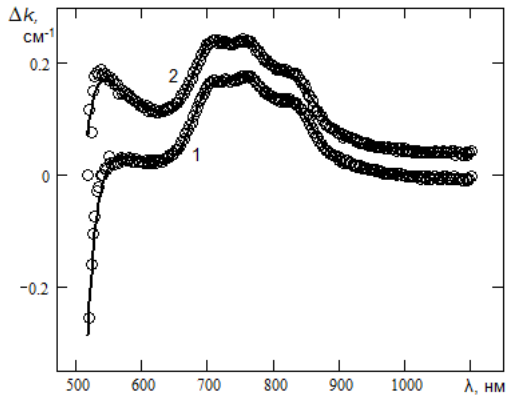


Рис. 2. Экспериментальные спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 после отжига в воздушной атмосфере (1) и после облучения отожженного образца лазерным излучением с длиной волны 532 нм (2). Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 2. Experimental spectral dependences of changes in the optical absorption coefficient of the $Bi_{12}TiO_{20}$: V_2O_5 crystal after annealing in an air atmosphere (1) and after laser irradiation with the wavelength of 532 nm of annealed sample. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

Спектральные зависимости 1 и 2 на рис. 2 для изменений в поглощении в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 демонстрируют резонансный характер с четырьмя выделяющимися максимумами при λ = 540, 710, 750 и 830 нм. Такое резонансное поведение оптического поглощения свидетельствует о присутствии в кристалле дефектов, для которых возможны внутрицентровые переходы между различными уровнями.

Анализ представленных на рис. 1 и 2 зависимостей показывает, что они могут быть описаны в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение как фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов [4].

Представленные на рис. 1 и 2 расчетные сплошные кривые, полученные в рамках модели [4], учитывают для исследуемого кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 четыре внутрицентровых перехода с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях кванта, равных 1.50; 1.63; 1.76; и 2.44 эВ. Для переходов электронов в зону проводимости были учтены четыре глубоких донорных центра со средними энергиями ионизации 1.01; 1.24; 1.90 и 2.67 эВ.

Расчеты показывают, что вызываемый отжигом в воздушной атмосфере при температуре 200 °C рост поглощения в диапазоне от 515 нм до 1000 нм в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 может быть связано с увеличением вкладов в него всех внутрицентровых переходов и с возрастанием заполнения электронами центров с энергией ионизации 1.90 эВ. При этом наблюдается уменьшение такого заполнения электронами для центров с энергией ионизации 1.24 и 2.67 эВ. При облучении отожженного кристалла излучением из зеленой области спектра с энергией кванта ~2.33 эВ его просветление происходит за счет уменьшения как вклада всех внутрицентровых переходов, так и степени заполнения электронами центров с энергией ионизации 1.01; 1.24 и 1.90 эВ.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы спектральные зависимости оптического поглощения в диапазоне 515 – 1000 нм в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5, подвергнутом таким воздействиям, как отжиг в воздушной атмосфере при температуре от 200 °C и экспозиция непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Показано, что отжиг кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$:V_2O_5 в воздушной атмосфере при температуре 200 °C приводит к увеличению показателя поглощения в спектральном диапазоне 515 – 1000 нм, а последующая засветка непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к его просветлению. Наведенные изменения в спектре примесного оптического поглощения обнаруживают резонансный характер с четырьмя максимумами при λ = 540, 710, 750 и 830 нм. Полученные экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения, относящиеся к области примесного поглощения, аппроксимировались и количественно сопоставлялись в рамках модели, учитывающей вклад в него процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с четырех глубоких доноров, и четырех внутрицентровых переходов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках Госзадания на 2017-2019 годы (№ 3.8898.2017/8.9) и РФФИ (Проект № 16-29-14046-офи_м).

Библиографические ссылки

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Санкт-Петербург: Наука; 1992. 320 с.
2. Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука; 1990. 160 с.

3. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20-\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. Москва: Изд-во ИОНХ РАН; 2004. 316 с.
4. Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. Спектральные зависимости примесного поглощения в кристаллах силленитов. *Квантовая электроника* 2015; 45(7): 685-690.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н. И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: ТУСУР; 2007. 242 с.
6. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е. и др. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм. *Квантовая электроника* 2007; 37(11): 1027-1032.
7. Сим Е.С., Кистенева М.Г., Журин Т.А., Шандаров С.М. Анализ оптического пропускания кристалла силиката висмута при временной модуляции зондирующего излучения по длине волны. *Известия вузов. Физика* 2019; (1): 117-123.

References

1. Petrov M.P., Stepanov S.I., Khomenko A.V. Fotorefraktivnye kristally v kogerentnoy optike [Photorefractive crystals in coherent optics]. St.Petersburg: Nauka; 1992. 320 p. (In Russian).
2. Malinovskiy V.K., Gudaev O.A., Gusev V.A., Demenko S.I. Fotoindutsirovannye yavleniya v sillenitakh [Photoinduced phenomena in sillenite crystals]. Novosibirsk: Nauka; 1990. 160 p. (In Russian).
3. Kargin Yu.F., Burkov V.I., Mar'in A.A., Egorysheva A.V. Kristally $Bi_{12}M_xO_{20-\delta}$ so strukturoy sillenita. Sintez, stroenie, svoystva [$Bi_{12}M_xO_{20-\delta}$ sillenite structure crystals. Synthesis, structure, properties]. Moscow: Izdatel'stvo IONKh RAN; 2004. 316 p. (In Russian).
4. Kisteneva M.G., Khudyakova E.S., Shandarov S.M., Akrestina A.S., Dyu V.G., Kargin Yu.F. Spektral'nye zavi-simosti primesnogo pogloshcheniya v kristallakh sille-nitov [Spectral dependences of extrinsic optical absorption in sillenite crystals]. *Kvantovaya elektronika* 2015; 45(7): 685-690. (In Russian).
5. Shandarov S.M., Shandarov V.M., Mandel' A.E., Burimov N. I. Fotorefraktivnye effekty v elektroopticheskikh kristallakh [Photorefractive effects in electro-optical crystals]. Tomsk: TUSUR; 2007. 242 s. (In Russian).
6. Tolstik A.L., Matusevich A.Yu., Kisteneva M.G., Shandarov S.M., Itkin S.I., Mandel' A.E. i dr. Spektral'naya zavisi-most' fotoindutsirovannogo pogloshcheniya, nave-dennogo v kristalle $Bi_{12}TiO_{20}$ impul'snym izlucheniem s dlinoy volny 532 nm [Spectral dependence of absorption photoinduced in a $Bi_{12}TiO_{20}$ crystal by 532-nm laser pulses]. *Kvantovaya elektronika* 2007; 37(11): 1027-1032. (In Russian).
7. Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M. Analiz opticheskogo propuskaniya kristalla silikata vismuta pri vremennoy modulyatsii zondiruyushchego izlucheniya po dline volny [Analysis of the optical transmission of a bismuth silicon oxide crystal with temporal-wavelength modulation of probe radiation]. *Izvestiya vuzov. Fizika* 2019; (1): 117-123. (In Russian).

SOME FEATURES OF THE STRUCURE OF SILICON SINGLE CRYSTALS IRRADIATED BY LARGE FLUENCES OF FAST LIGHT IONS OF GASES

G.P. Gaidar, M.B. Pinkovska, M.I. Starchyk, V.I. Varnina

Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine, 47 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua, myrglory@yahoo.com

Structural study of silicon irradiated by large fluences of light gas ions has shown how the degree of damage in Si, both in the ion passage region and in the braking area, increases and become more complicated with increasing energy and mass of ions. For hydrogen ions the stress line in the braking region is narrowest and its width grows almost linearly with energy. For ions of deuterium and helium, this dependence is weaker and deviates from linear. Additional stress lines depended on the value of ion current (intensity of irradiation) were observed in the pictures of selective etching. For current densities up to 0.45 μA/cm^2, the second etched line of stresses appeared at the distance equal to the twice length of the run of protons from the surface. With an increase in the current density up to 1 μA/cm^2, this line was not observed, at 3 μA/cm^2 the part of Si (with thickness that corresponds to the ion path depth) in the irradiation process was exfoliated from main volume.

The number of extra etched lines is maximal for helium and depends on the temperature of irradiation. Increase in the temperature (over 100 °C) leads to disappearance of additional stress lines.

Detail study with gradual selective etching (in the step of 30 μm) from an irradiated surface has shown the distribution of structural defects in the plane of the proton braking region of silicon, irradiated with fluence 10^{17} cm^{-2} at $T \leq 100$ °C and annealed for 0.5 h at 580 °C. With deepening into Si volume the irradiated region associated with radiation defects was gradually decreasing and completely disappeared at the depth of 150 μm behind the braking line. At the depth of nearly 35 μm behind the braking line, the growth layers of matrix Si were detected.

Keywords: silicon; structure; light ions of gasses; irradiation.

Introduction

Ion irradiation is so widely spread in electronic technology that it is difficult even to outline all possible applications [1]. Today, methods of modifying by ion beams the properties of materials on a nanoscale level are sufficiently developed and have theoretical justification. The size, shape, and location of regions with properties different from those of the matrix depend on the irradiation conditions: the energy and mass of the ions, the fluence and intensity, the irradiation temperature and the characteristics of the crystals [2]. Despite on the advantages of planar technology some moments of ion interaction with crystals have not yet been explained. These concerns, first of all, the features of defect formation due to large fluences of irradiation, when disordering regions are overlapped and the collective interaction between the defects appears.

The effect of high-energy (tens of MeV) light ions on the structure of Si is under investigation. First of all, except hydrogen, there were ions of deuterium and helium with energies from the less studied range. Usage of particles which energies and masses differ twice was convenient for the comparison of structural changes, induced by different ions. The second, all ions under research are gasses. And finally, the obtained experimental data concerning the features of material structure under irradiation with large fluences can be useful when building the adequate theory of interaction of the high-energy ions with crystal. Therefore, it is necessary to conduct researches in this direction to improve the understanding of these processes and to control of them further.

Experimental results and discussion

The effects of fast hydrogen ions on the properties of silicon single crystals were studied at our institute for several years. The infrared spectroscopy and structural methods have been used to investigate the types of radiation damage and to show the features of defect formation in silicon exposed to hydrogen ions [3]. Further studies of silicon, irradiated with hydrogen, deuterium and helium ions, demonstrated the specificity of its optical and structural characteristics for large fluences [4].

It is known that ions, getting into the crystal during the irradiation process, lose energy due to scattering at the electronic subsystem (excitation and ionization) and nuclear, when the energy is transferred to nuclei of the matrix and radiation defects are formed (Frenkel pairs).

In the case of the interaction of light ions of gases with Si crystal, the value of energy, where nuclear losses dominate, is several keV [2] that is, a small part of the total ion energy goes to the formation of radiation defects, the rest goes to the excitation and ionization of silicon atoms. The main defects are generated when ions are slowed down, so, its creation is uneven along the particle track and has maximum at the end of the path. The average length of the run of high energetic particles in silicon was estimated in [5].

With irradiation of Si crystals by 6.8 MeV hydrogen ions and 27.2 MeV helium ions, the ion path length was about 360 μm, and for 13.6 MeV ions of deuterium it was 780 μm.

Our metallographic studies of the silicon irradiated by significant fluences of the light-gas ions that detect the distribution of defects along the direction of irradiation show that the greatest stresses of silicon lattice are observed in the region of ion braking (as predicted by the theory of interactions) [4]. However, for large fluences (exceeding 10^{16} cm^{-2}), the layered distribution of stresses is observed both in the run region for the ions and beyond their braking lines. Thus, the irradiated crystal can be conventionally divided into three regions with different properties: run, braking, behind stopping line.

By means of X-ray topography and selective etching, it is shown how the degree of damage in Si, both in the ion passage region and in the braking area, increases and become more complicated with increasing energy and mass of ions More orderly and narrower lines of stress associated with defects were observed in silicon irradiated with hydrogen ions, and their number and location relative to the braking line depend on the fluence (intensity) of the ions.

The change of the width of Si lattice stress line in the braking area, depending on the energy and mass of particles, is shown in Fig. 1 (values of the stress line's width for proton energies of 0.32 MeV and 3.2 MeV were received from the analysis of [2]).

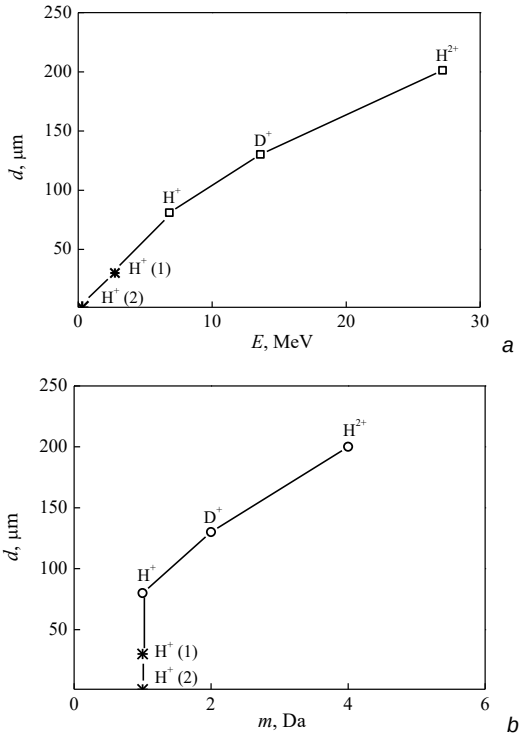


Fig. 1. Dependences of the width of Si lattice stress line in the braking area of ions on their energy (*a*) and mass (*b*). Points 1 and 2 are taken from [2]

One can see that for hydrogen ions the width of the stress line grows almost linearly with energy. For ions of deuterium and helium, this dependence weakens, deviating from a linear to a decreasing side. At the same time, in the images of the selective etching of the irradiated crystal, additional etched bands appear in silicon in the ion run region. It should be noted that the size of the regions in which the formation of «quasiperiodic» additional bands, parallel to the line of ion braking, appears to be approximately the same for hydrogen and helium ions and is equal 760–780 microns, but the number of lines increases with increasing mass of ions (two for hydrogen, against 7–8 for helium).

In general, the dependence of the occurrence of additional lines on the value of the ion current (that is, on the intensity of irradiation) was revealed. Thus, for protons with current densities ≤ 0.45 μA/cm^2 at a distance equal to the twice length of the run of protons from the surface, a second etched line of stresses, parallel to the braking line, was observed. With an increase in the current density of protons up to 1 μA/cm^2, this line was not observed. At a current density of 3 μA/cm^2 under similar cooling conditions (the sample was cooled only by the running water) the part of silicon (with a thickness that corresponds to the path depth) at the passage of ions was exfoliated from the main volume. This indicates that temperature in the braking region of silicon reached a value sufficient to release hydrogen from Si-H bonds and to fill vacancy complexes in the process of irradiation. According to [3], hydrogen was released from Si-H bonds at $T \approx 600$ °C, and formed bubbles that grew and bursted to form voids (pores), the size and density of which were determined by the energy of protons and the intensity of irradiation. At small current densities of ions of 0.25–0.45 μA/cm^2, the irradiated part of silicon was exfoliated only after the annealing of irradiated silicon at 600 °C, that is, the effect was determined by the temperature of the annealing of the sample.

The results obtained for the protons of various energies indicate that the features of the silicon structure should be determined not only by the temperature of irradiation or annealing, but also by its distribution over the sample in the process of irradiation, since it can affect on the defect structure in all areas (run, braking, behind the braking part).

With gradual etching (in the step of 30 microns) of silicon from the irradiated surface, the data for the distribution of structural defects in the plane of the proton braking region were obtained by X-ray topography and selective etching methods. The Si structure (previously irradiated with fluence 10^{17} cm^{-2} at $T \leq 100$ °C and annealed for 0.5 hours at the temperature of 580 °C) was studied. Under these conditions hydrogen begins to free from the Si-H bonds [3]. These results help to understand the possible behavior of hydrogen in Si at elevated temperature during irradiation of the sample.

Fig. 2 shows the X-ray topography of the silicon sample taken in the irradiation plane at the depth of 315–510 microns from the irradiated surface. Given that the braking line of 6.8 MeV protons is ~ 360 μm, the data are obtained for 45 μm (*a*) and 10 μm (*b*) to the braking line, as well as 35 μm (*c*) and 150 μm (*d*) behind the braking line. It can be seen that with the dippening into the Si volume, the irradiated by the protons area associated with radiation defects is gradually decreasing and completely disappears at a depth of ~ 510 μm from the irradiated surface (nearly 150 μm behind the braking line). The layers of growth of the matrix silicon were detected at the depth of about 395 μm that is nearly 35 μm behind the proton braking line (Fig. 2, *c*). In our opinion, these growth layers were decorated with hydrogen in the presence of oxygen, carbon and other growth impurities and defects. Such layers were not detected with subsequent etching at the depth more than ~ 150 microns behind the braking line of the protons (Fig. 2, *d*).

It is believed that in the process of irradiation by protons, the maximum number of defects is accumulated in silicon in the braking area and its wavy profile is formed, which extends from the braking line to the depth of silicon. The process is accompanied by the interaction of defects with impurities, the formation of complexes and, as a result, the propagation of the concentration profile of defects and its damping.

As it was obtained earlier [6] the braking lines of

light-gas ions consist primarily of voids, the size and concentration of which and, accordingly, the width of the etched lines, are determined by the energy, the mass of the ions, and irradiation temperature. The increase in the temperature (more than 100 °C) leads to the disappearance of additional stress lines and, possibly, to a more even distribution of defects in both regions in relation to the line of ion braking.

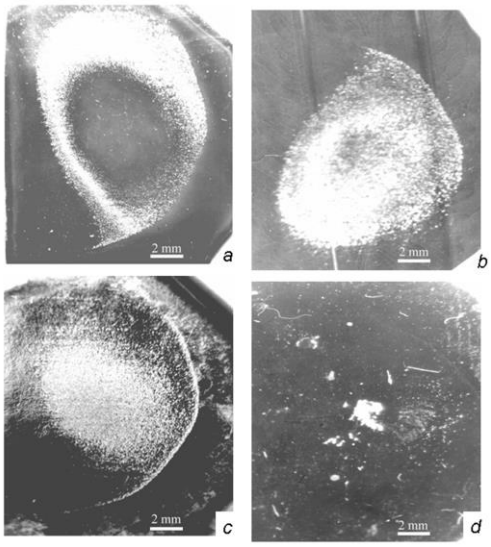


Fig. 2. Series of X-ray topograms of the Si structure in the irradiation plane after gradual etching at the depth of about 315–510 μm from the irradiation surface (near the braking area (*a*, *b*) and behind it (*c*, *d*)) after annealing at 580 °C for 0.5 h of the irradiated silicon by protons with fluence of $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2}

Micrographs of the irradiated silicon, which display changes in the structure near the braking line of protons at the corresponding depths, showed that the run region of the protons in silicon remains crystalline with detected typical defects, while modifying behind braking line. With the growth of the mass of ions, the structure of silicon in the region of run and braking is complicated, which is most clearly observed for helium.

The stress line of braking of helium ions (as seen at the significant increase [6]) was a strongly damaged region of silicon consisting of cavities (shells) of various sizes and shapes, etched as a continuous layer, and in the form of individual clusters, accompanied by the formed dislocation loops. Micrograph of run region for helium ions in silicon taken on the raster electron microscope showed that its structure is not monocrystalline, but fragmentary with the presence of ordered lines parallel to the braking line of helium ions.

After irradiation by deuterium ions, the braking band of ions (after selective etching) expanded and became more complicated closer to the center of the irradiated region. Near this band from the side of the unirradiated volume the packing defects appeared. These defects in the centre of the sample, where the flux density of the deuterium ions and, accordingly, the irradiation temperature was maximal intersected the braking band at almost the right angle. Such process is obviously associated with the presence of dislocations in the initial silicon, their movement and interaction with radiation defects during irradiation (under conditions of high temperature and large concentrations of radiation defects).

It was found that closer to the center of the sample the additional etched lines of stresses appeared, due to probably by intense heating. The etched lines of stresses did not occurred in the region of the silicon behind the braking band of deuterium ions, which may be connect with high energy release and, accordingly, with high temperature of the sample during irradiation.

Conclusions

It was established that for hydrogen ions the stress line in the braking region is narrowest and its width grows almost linearly with energy. For ions of deuterium and helium this dependence deviates from linear and in the pictures of the selective etching the additional etched bands appear.

It was found that the presence of dislocations in Si in the process of deuterium ion irradiation leads to their movement and intersection of the braking line due to the formation of stacking faults.

To summarize, it can be state that the structure of silicon irradiated by large fluences of the ions of gases with MeV energies undergoes significant changes in the region of ion braking, as well as on both sides of it (range of run and behind braking area), and the magnitude of the changes is determined by the mass and energy of the ions, as well as the temperature of irradiation. This applies in particular to the braking line, which consists of cavities, the size and concentration of which determines its width (the most complicated and the widest – for helium). The number of extra etched lines is also maximal for helium and depends on the temperature of irradiation. The increase in the temperature (over 100 °C) leads to the disappearance of additional stress lines and, possibly, to the more even distribution of defects in both regions in relation to the braking line of ions.

References

1. Larson L.A., Williams J.M., Current M.I. Ion implantation for semiconductor doping and materials modification. *Reviews of Accelerator Science and Technology* 2011; 04(01): 11-40.
2. Kozlov V.A., Kozlovski V.V. Doping of semiconductors using radiation defects produced by irradiation with protons and alpha particles. *Semiconductors* 2001; 35(7): 735-761.
3. Groza A.A., Litovchenko P.G., Starchyk M.I. Efekty radiatsii v infrachervonomu pohlynanni ta strukturi kremniiu [Radiation effects in infrared absorption and silicon structure]. Kyiv: Naukova dumka; 2006. 124 p. (in Ukrainian).
4. Margaryta Starchyk, Galyna Gaidar, Larysa Marchenko, Myroslava Pinkovska, Volodymyr Popov, Galyna Shmatko, Valentina Varnina. Structure changes in silicon irradiated by high energy ions of hydrogen, deuterium and helium. In book: Uglov V.V., editor-in-chief. Proceedings of the 12th International Conference «Interaction of radiation with solids». (September 19-22, 2017), Minsk, Belarus. Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU; 2017. P. 96-97.
5. Konopleva R.F., Ostroumov V.I. Vzaimodeystviye zaryazhennykh chastits vysokikh energiy s germaniyem i kremniyem [The interaction of high-energy charged particles with germanium and silicon]. Moscow: Atomizdat; 1975. 128 p. (in Russian).
6. Starchyk M.I., Marchenko L.S., Pinkovska M.B., Shmatko G.G., Varnina V.I. Voids' layer structures in silicon irradiated with high doses of high-energy helium ions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2015; 18(3): 292-296.

ITS MODEL-BASED ANALYSIS OF TRACK FORMATION IN CRYSTALLINE AND AMORPHOUS SILICON NITRIDE

A.D. Ibrayeva[1), 2)], A. Janse van Vuuren[3)], J. O'Connell[3)], V.A. Skuratov[4)], A. Mutali[4)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University,*
2 Satpayev Str., Nur-Sultan, Kazakhstan, a.d.ibrayeva@gmail.com
[2)]*Institute of Nuclear Physics, 2/1 Abylai khan Ave, Nur-Sultan, Kazakhstan*
[3)]*Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South Africa, arnojvv@gmail.com, jacques.oconnell@gmail.com*
[4)]*Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot Curie Str., Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru, mutali@jinr.ru*

Silicon nitride is a promising candidate material for inert matrix fuel host to be used for transmutation of minor actinides via nuclear reactions. Radiation-induced changes in this material are subjects of extensive studies. Most corresponding literature data focus on radiation damage produced by neutron and charged particle radiation in elastic collisions and much less is known about defects formed via relaxation of dense electronic excitations associated with high-energy heavy ion irradiation. The purpose of this report is the analysis of latent track parameters in polycrystalline and amorphous Si3N4 irradiated with swift (700 MeV) Bi ions deduced from transmission electron microscopy (TEM) examination. We discuss the applicability of the «core-shell» approach based on the inelastic thermal spike model to describe the latent formation in this ceramic comparing experimental and calculated track sizes. The threshold vaporization energy level corresponding to the core radii found from TEM data is equal Eb=1.6 eV/atom for polycrystalline silicon nitride. Additionally, the threshold electron loss energy necessary for track formation was estimated as ~14 keV/nm for amorphous Si3N4 and ~18 keV/nm for polycrystalline Si3N4.

Keywords: swift heavy ions; ceramics; silicon nitride; radiation defects; latent tracks.

Introduction

Nowadays disposal of spent nuclear fuel and radioactive waste resulting from the nuclear fuel cycle stay the actual problem of the modern material science. One of the approaches to reduce the radiotoxicity of waste consists of the transmutation of minor actinides using so-called inert matrix fuel hosts [1]. Silicon nitride is considered as candidate material for such matrices because of its physical properties, which are well suited to reactor conditions [2, 3]. Structural response of Si3N4 against swift heavy ion (SHI) irradiation, simulating fission fragments (FFs) still remains less studied in comparison with conventional types of radiation. In particular, there is an evident lack of experimental data on latent track parameters in this material as well as atomistic models of track formation. It should be noted that Si3N4 is the only nitride ceramic where latent tracks have been registered [3].

This study presents the comparative analysis of the latent track parameters in crystalline and amorphous silicon nitride in the framework of the inelastic thermal spike (iTS) model.

Experimental

Commercially available Al doped polycrystalline (p-SiN, average grain size about 1 micrometer) and amorphous silicon nitride (a-SiN) films (thickness 300 nm) were used as target materials in this work. Amorphous film samples were pre-thinned to TEM transparency using Technoorg ion milling technique. The samples were irradiated with 700 MeV Bi ions to fluences ranging from 5×10^{11} cm^{-2} to 1.23×10^{13} cm^{-2} at room temperature using U-400 cyclotron facility at FLNR JINR, Dubna. Selected p-SiN samples were exposed by 1030 MeV Bi ions to fluence 10^{10} cm^{-2} at U-400M FLNR JINR cyclotron and 220 MeV Xe ions at DC60 cyclotron (INP, Nur-Sultan, Kazakhstan).

TEM lamellae from polycrystalline Si_3N_4 were produced by means of a FEI Helios Nanolab FIB-SEM. The lamellae were investigated with either a JEOL 2100 LaB6 or a JEOL ARM 200F TEM both operated at 200 kV. Microscopic researches were conducted in the Centre for HRTEM in Port Elizabeth, Nelson Mandela University, South Africa.

Results

An example of high-resolution TEM image of amorphous latent tracks in p-SiN is given in Fig. 1.

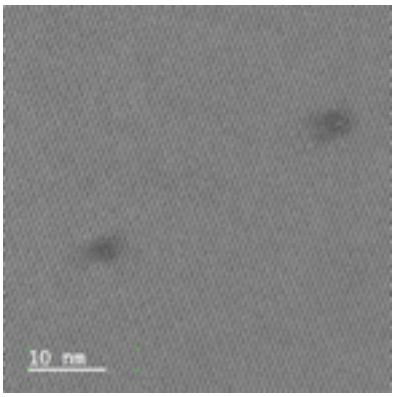


Fig. 1. TEM image of isolated latent tracks in polycrystalline Si_3N_4 irradiated with 700 MeV Bi ions

Fig. 2 shows BF TEM micrograph of p-SiN irradiated in the ion track overlapping regime (ion fluence, demonstrating amorphous latent tracks (white spots) in almost completely SHI amorphized material containing some crystalline remains).

Typical HAADF-STEM image of latent track induced by swift Bi ions in a-SiN is given in Fig. 3.

The distribution of latent track sizes is shown in Fig. 4. As can be seen, 700 MeV bismuth ions produce tracks with a broad diameter distribution ranging from 1.5 to 5 nm. The mean track diameters in amorphous and polycrystalline Si3N4 are equal 2.3±0.2 nm and 3.3±0.3 nm, respectively.

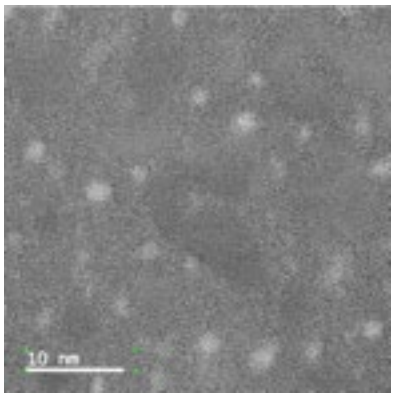


Fig. 2. 700 MeV Bi ion induced tracks in amorphized Si_3N_4

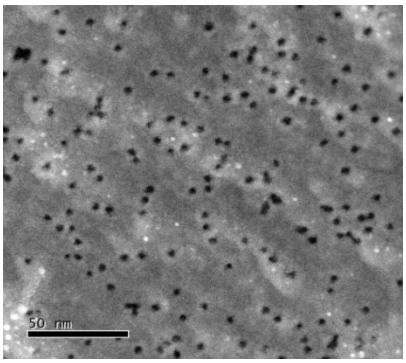


Fig. 3. Latent tracks of 700 MeV Bi ions in amorphous Si_3N_4

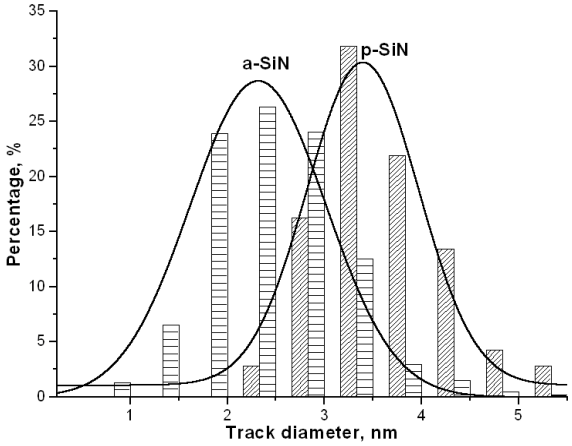


Fig. 4. Latent tracks diameter distribution for polycrystalline and amorphous silicon nitride irradiated with 700 MeV Bi ions

Discussion

As known, several models have been developed to understand latent track formation. One of them, most often used in analysis of experimental data, is inelastic thermal spike (iTS) based on two main equations describing the energy exchange between electronic and ionic subsystems in SHI irradiating solids [4]:

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rK_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial r}\right) - \lambda(T_e - T_i) + A(r,t)$$

$$C_i(T_i)\frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rK_i(T_i)\frac{\partial T_i}{\partial r}\right) + \lambda(T_e - T_i)$$

where C_e, C_i are specific heat capacities, T_e, T_i are temperatures, K_e, K_i are thermal conductivities (indices *i* and *e* refer to the ionic and electronic subsystems of the material, respectively), λ is the constant (velocity) of the electron-phonon interaction, A (*r*, *t*) is a space-time source describing the heating of the material electronic subsystem by an incident ion.

The iTS model has been successfully applied to determine track parameters in variety of materials. However, standard iTS model, where track formation is explained by quenching of a molten region around ion trajectory, predicts incorrect track size in Si_3N_4 [5]. To fit experimental results, Kitayama et al. had used the approach based on the idea of the «core-shell» construction of defects [5]. According to it, the track core was suggested to be formed via the vaporization of material whereas the shell was a result of its melting. Following this approach there were evaluated Bi ion induced track parameters in polycrystalline, amorphized and amorphous silicon nitride.

Table 1 presents experimental and calculated data on track parameters in a-SiN and amorphized Si_3N_4 (az-Si). As was found, experimental track radii may be successfully reproduced using the electron–phonon coupling constant λ=3 nm and the energy corresponding to the melting and boiling processes E_m= 0.62 eV/atom and E_b= 2.5 eV/atom, respectively. This consequence is in a good agreement with results presented in [5]. The results of calculation are also given in Fig. 5 together with experimental data from papers [5-7] as a function of electronic stopping power.

Table 1. S_e- electronic stopping power

Ion, energy, MeV	S_e, keV/nm	R, nm a-SiN	R, nm az-SiN	R, nm iTS
Bi, 700	31.46	1.2±0.2	1.5±0.3	shell 6 core 1.7

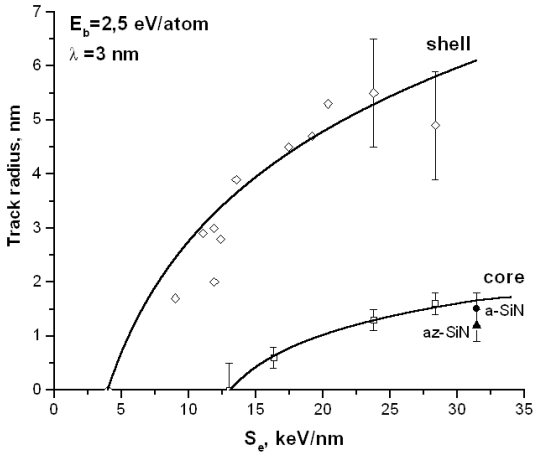


Fig. 5. The core and shell radii in amorphous Si_3N_4 as a function of electronic energy loss

The comparison of experimental and calculated mean track radii in polycrystalline Si_3N_4 is shown in Table 2 and Fig. 6.

Except of the data on latent fusion heat L_{fus}=1400 J/g [5] and the decomposition temperature T_{melt}=2775 K [2], we failed to find correct parameters

Table 2. The comparison of experimental and calculated mean track radii in polycrystalline Si_3N_4

Ion, energy, MeV	S_e, keV/nm	R, nm	iTS R, nm Eb=1.6 eV/atom λ=4.3 nm
Bi, 700	33.5	1.8±0,3 (5e11)	shell 4.5 core 2.1
Bi, 1030	33	1.6±0,3	shell 4.2 core 2.1
Xe, 220	21.9	1±0.1	shell 3.1 core 0.9

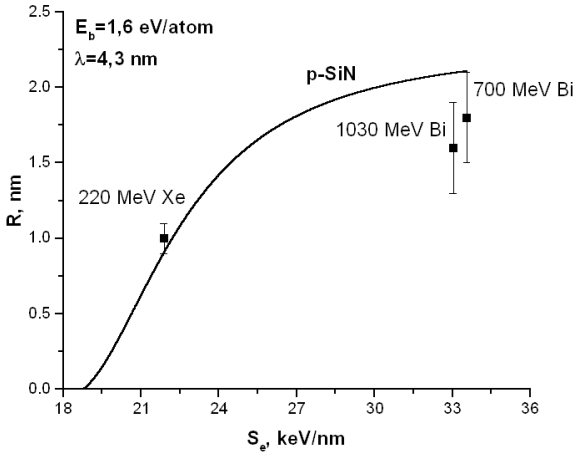


Fig. 6. The core radius in polycrystalline Si_3N_4 as a function of electronic energy loss

for the vaporization of this material. So, based on the experimental data the best fit result of the iTS calculations was received with Eb = 1.6 eV/atom for the polycrystalline silicon nitride. The electron-phonon interaction constant was taken as λ=4.3 nm. These values were chosen using the empirical relation between λ and bandgap of crystalline nitride solids (standard values usually vary within 4.3 and 4.8 nm).

Conclusions

It was found that experimentally determined track core radii can be obtained in the framework of the iTS model using vaporization energy value Eb=1.6 eV/atom for polycrystalline silicon nitride. Additionally, the threshold electronic stopping powers ~14 keV/nm and ~18 keV/nm were deduced for amorphous and polycrystalline Si3N4.

References

1. Lee Y.-W., Chang Y.J., Si H.K., Sang-Chul L. Inert matrix fuel - a new challenge for material technology in the nuclear fuel cycle. *Metals and Materials International* 2001; 7(2): 159-164.
2. Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Ibraeva A.D., Zdorovets V.A. The effect of swift heavy ion irradiation on the microstructures of Si3N4 and AlN. In Proceeding of the 12th International Conference of the Interaction of Radiation with Solids: edited by Uglov V.V. 2017: 114-115.
3. Zinkle S.J., Skuratov V.A., Hoelzer D.T. On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2002; 191(1-4): 758-766.
4. Toulemonde M., Dufour Ch., Meftah A., Paumier E. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2000*; 166-167: 903-912.
5. Kitayama T., Morita Y., Nakajima K., Narumi K., Saitoh Y., Matsuda M., et al. Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C60 ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2015; 356: 22-27.
6. Vlasukova L.A., Komarov F.F., Yuvchenko V.N., Skuratov V.A., Didyk A.Y., Plyakin D.V. Ion tracks in amorphous silicon nitride. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 2006; 74(2): 206-208.
7. Vlasukova L., Komarov F., Yuvchenko V., Baran L., Milchanin O., Dauletbekova A., et al. Etching of latent tracks in amorphous SiO_2 and Si_3N_4: Simulation and experiment. *Vacuum* 2016; 129: 137-141.

INVESTIGATION OF {111} HYDROGEN PLATELET DEFECTS IN PROTON BOMBARDED GaAs USING Cs-CORRECTED STEM

Johannes Neethling, Jaco Olivier, Arno Janse van Vuuren
Centre for HRTEM, Physics Department, Nelson Mandela University, Port Elizabeth, 6001, South Africa
Jan.Neethling@mandela.ac.za, jaco.olivier@mandela.ac.za, arno.jansevanvuuren@mandela.ac.za

Probe-Cs-corrected high angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) is used to image loop-like defects on {111} planes in high-dose proton bombarded (10^{17} H^+ cm^{-2}) n-type GaAs. The typical {111} loop-like defect present at the peak of the H^+ projected range in the 300 keV proton bombarded GaAs was found to consist of a single {111} GaAs layer with adjacent areas of lower crystal density which are suggested to be small hydrogen bubbles formed by H_2 molecules trapped at tetrahedral sites adjacent to the {111} plane of the interstitial loop. It has been suggested that in GaAs, H diffuses in atomic form until trapped at a defect with the subsequent formation of a H_2 molecule which is not mobile. This paper presents the first atomic resolution images of hydrogen platelet defects on {111} planes of high dose proton bombarded GaAs.

Keywords: GaAs; proton bombardment; hydrogen platelets; Cs-corrected scanning transmission electron microscopy.

Introduction

Proton bombardment of GaAs using doses in the range 10^{14} - 10^{15} H^+ cm^{-2}, has been used to create high-resistivity regions for GaAs-based device technologies [1]. Each implanted hydrogen (H) ion (proton) removes many electrons from the conduction band in n-type GaAs by trapping them at defects created by the implanted ions. The resistivity of the H ion implanted n-type GaAs returns to its pre-implanted value upon annealing around 500 °C. The remnant damage consists mainly of dislocation loops which appear to have only a minor effect on the electrical properties of the implanted layer [1]. Furthermore, hydrogen is an important impurity in GaAs and other semiconductors and has therefore attracted considerable attention over the years [2].

Although the first author of this paper (JN) has investigated radiation damage and the formation and growth of dislocation loops in n-type GaAs since the 1980s [3, 4, 5], the earlier transmission electron microscopy (TEM) studies of radiation damage in proton bombarded GaAs [3, 4, 5] were carried out long before probe-Cs-corrected HAADF STEM imaging became available and hence it was challenging to distinguish between an interstitial dislocation loop and a hydrogen platelet without being able to resolve the atomic structure of the loop or platelet directly.

Neethling and Phillip also compared the nature of loop-like defects on {111} planes, assumed to be hydrogen platelets, observed in proton bombarded (10^{17} H^+ cm^{-2}) n-type GaAs annealed at 523 K and in GaAs exposed to a hydrogen plasma at 453 K [6]. The <110> strain contrast bright-field TEM images of the platelets from the two samples appear to be similar and indicate a large stress component perpendicular to the {111} plane of the platelet. Both edge-on views of the {111} platelets show a line parallel to the {111} platelet plane exhibiting contrast typical of a two-dimensional array of bubbles (or voids). A HRTEM lattice image of the platelet in the proton bombarded sample (using a JEOL JEM-ARM 1250 high-voltage, atomic resolution microscope) revealed that the {111} planes adjacent to the platelet are displaced in a direction perpendicular to the platelet plane, assumed to be due the pressure generated by the hydrogen molecules [6]. However, HRTEM image characteristics are influenced by the foil thickness and defocus values which make the interpretation of HRTEM images of lattice defects problematic.

The development of the Cs-corrected STEM with HAADF imaging mode has provided a powerful technique for determining structural and chemical information at atomic resolution since the image characteristics do not depend on foil thickness and defocus values. In earlier papers, the first author (JN) and co-workers concluded that the loop-like defects on {110} planes present in 300 keV proton bombarded (10^{15} to 10^{16} H^+ cm^{-2}) n-type Si-doped GaAs annealed in the range 500°C to 900 °C were hydrogen filled vacancy loops (called hydrogen platelets) [3, 4, 5] which, due to the gas pressure inside the loops, would appear to be of interstitial nature [3]. However, in a recent paper we compared earlier TEM results of dislocation loops generated in n-type GaAs by 1 MeV electron and fast neutron irradiation with recent Cs-corrected HAADF STEM imaging of {110} and {111} dislocation loops in neutron irradiated and annealed n-type GaAs [7].

The new data enabled us to reinterpret the older defect models [3, 4, 5] in proton bombarded n-type GaAs, i.e. the {110} loops in proton bombarded and annealed GaAs are now considered to be interstitial dislocation loops while hydrogen platelets form on {111} planes in high-dose proton bombarded GaAs (5×10^{16} – 10^{17}) [7]. Cs-corrected HAADF STEM imaging of {110} and {111} dislocation loops in neutron irradiated and annealed (600°C for 20 minutes) n-type GaAs revealed that the plane of the {110} loop consists of two layers of GaAs atoms, which is consistent with the model for a {110} pure-edge interstitial dislocation loop in GaAs. The plane of the {111} interstitial loop consists of one layer of GaAs atoms while the stacking sequence across the loop is consistent with that of an extrinsic stacking fault [7].

Experimental

The n-type Si doped (10^{18} carriers cm^{-3}) GaAs samples were bombarded with 300 keV protons at 7° off the [001] to total doses in the range 10^{15} to 10^{17} H^+ cm^{-2}. Post-implantation annealing was carried out in a tube furnace under flowing argon. HRSTEM specimens were prepared by using a Helios Nanolab 650 focused ion beam (FIB) SEM. HAADF STEM imaging was carried out using a double Cs-corrected JEOL ARM 200F operated at 200 kV.

Results

In a recent paper we concluded that dislocation loops generated in n-type GaAs by 1 MeV electron and fast neutron irradiation annealed in the range 500 to 600 °C are interstitial loops on {110} and {111} planes [7]. Loops on {110} planes in proton bombarded n-type GaAs annealed in the range 500 – 800° C were also reinterpreted as interstitial [7]. In the current paper {111} loop-like defects in high-dose proton bombarded n-type GaAs were investigated using a Cs-corrected STEM to determine whether they could be hydrogen platelets as suggested earlier [6]. Fig. 1 shows a cross-sectional bright field TEM micrograph of the defect structure in n-type GaAs bombarded with 300 keV protons to a dose of 10^{17} cm^{-2}. The arrow marked H^+ indicates the direction of implantation. Loop-like defects on {111} planes at a depth of about 2.7 μm from the surface, are indicated by L. This depth coincides with the peak of the projected range of 300 keV protons in GaAs [5]. These loop-like defects were recently analysed using a Cs-corrected STEM and typical results are shown in Fig 2, where (a) and (b) are BF and HAADF STEM lattice images respectively of the {111} defects indicated by L in Fig.1.

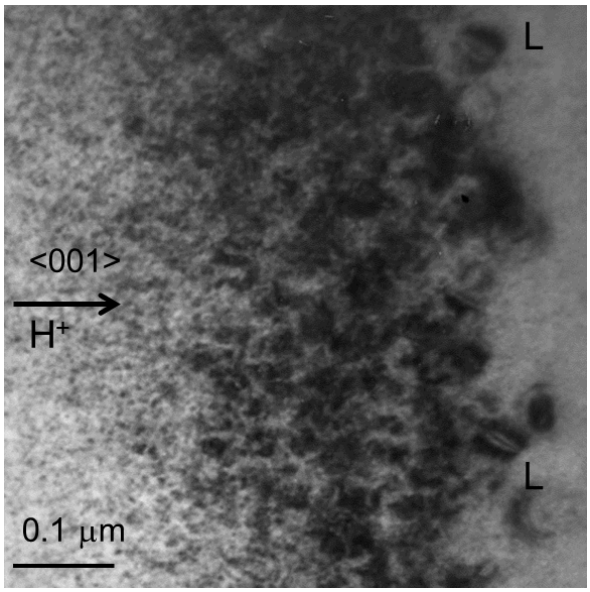


Fig. 1. Cross-sectional bright field TEM micrograph of the defect structure in n-type GaAs bombarded with 300 keV protons to a dose of 10^{17} cm^{-2}. The <001> direction of implantation is indicated by H^+. Loop-like defects on {111} planes at a depth of about 2.7 μm from the surface, are indicated by L. The electron beam direction is <110>

In Fig. 2, the light (a) and dark (b) regions associated with the {111} plane of the defect viewed edge-on is indicative of regions in the GaAs with lower density, most likely due to the presence of hydrogen bubbles on the {111} plane of the defect. However, the higher magnification image of (b) shown in (c) also indicates that the defect consists of a single {111} layer of GaAs atoms.

Discussion

Loop-like defects on {111} planes at the projected

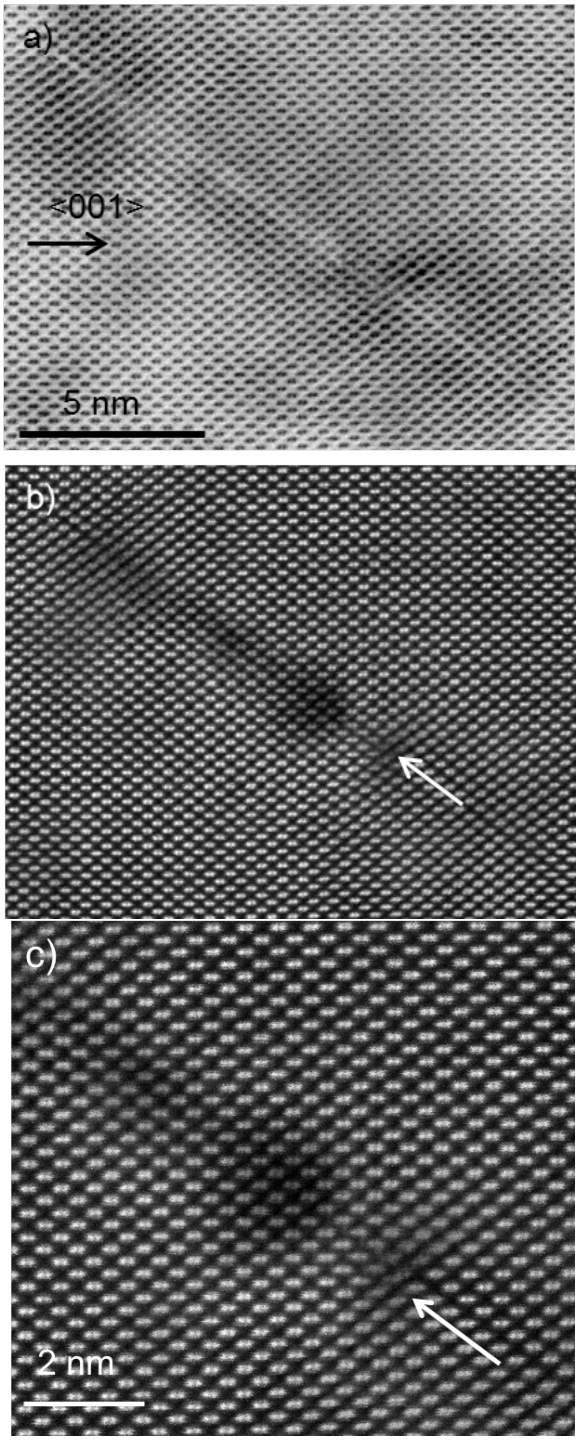


Fig. 2. Typical BF (a) and HAADF(b) STEM lattice images of the {111} loop-like defects indicated by L in Fig.1. (c) HAADF STEM lattice image of (b) at higher magnification. The <001> implantation direction is indicated in (a). The single {111} GaAs layer of the interstitial loop forming the core of the hydrogen platelet is indicated by the arrows in (b) and (c). The electron beam direction is <110>

H^+ range in proton bombarded n-type GaAs were found to consist of a single {111} GaAs layer with adjacent areas of lower crystal density which are suggested to be small hydrogen bubbles formed by H_2 molecules trapped at tetrahedral sites adjacent to the {111} plane of the interstitial loop. Theoretical

calculations of hydrogen in pure and n-type GaAs indicated that the stable form of H is a H_2 molecule in a tetrahedral site [8]. In GaAs, H atoms diffuse in atomic form until trapped at a defect where they react to form H_2 molecules which are not mobile [8].

Conclusions

The typical {111} loop-like defect present at the peak of the H^+ projected range in 300 keV high dose proton bombarded GaAs was found to consist of a single {111} GaAs layer with adjacent areas of lower crystal density which are suggested to be small hydrogen bubbles formed by H_2 molecules trapped at tetrahedral sites adjacent to the {111} plane of the interstitial loop. These {111} interstitial loops with associated hydrogen bubble arrays (also referred to as hydrogen platelets [6]) observed in proton bombarded n-type GaAs (without post-bombardment annealing) (Fig. 2), differ from the {111} interstitial loops found in neutron irradiated n-type GaAs annealed at 600 °C [7]. The plane of the {111} interstitial loop in former case consist of one layer of GaAs atoms while the plane of the loop in the latter case consist of a single {111} layer of GaAs atoms with two rotated {111} layers forming an extrinsic stacking fault [7]. The positions of the Ga and As atoms (obtained by using EEL spectrum imaging) across the extrinsic stacking fault plane of the {111} loop indicate polarity continuation across the loop and the preservation of charge neutrality [7]. The difference between the two types of {111} interstitial loops observed in high dose proton bombarded (unannealed) and neutron irradiated (annealed at 600 °C) n-type GaAs is most likely due to firstly, the presence of H_2 molecules at the loop plane in the proton bombarded samples which prevented the formation of an extrinsic stacking fault in the loop and secondly, the fact that the proton bombarded samples were not annealed after bombardment.

The development of the Cs-corrected STEM with HAADF imaging mode has provided a powerful technique for determining structural and chemical information at atomic resolution. The nature of small dislocation loops in proton, electron and neutron irradiated n-type GaAs may be determined unambiguously by Cs-corrected HAADF STEM since the image characteristics do not depend on foil thickness and defocus values as is the case for HRTEM imaging.

Acknowledgements

The National Research Foundation and Department of Science and Technology are acknowledged for financial support.

References

1. Pearton S.J. Ion implantation for isolation of III-V semiconductors. *Mater. Sci. Rep.* 1990; 4: 313-367.
2. Pearton S.J., Corbett J.W., Stavola M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors. Berlin: Springer-Verlag; 1992.
3. Neethling J.H., Snyman H.C. Identification of hydrogen platelets in proton-bombarded GaAs. *J. Appl. Phys.* 1986; 60(3): 941- 945.
4. Neethling J.H., Snyman H.C., Ball C.A.B. Analysis of transmission electron microscopy images of hydrogen platelets in proton-bombarded GaAs. *J. Appl. Phys*. 1988; 63(3): 704-711.
5. Neethling J.H. The effects of hydrogen dose and thermal treatment on the formation of microsplits in hydrogen implanted GaAs. *Physica B* 1991; 170: 285-291.
6. Neethling J.H., Phillipp F. The nature of hydrogen platelets in GaAs, Proceedings of the 14th International Congress on Electron Microscopy; 1998 Aug 31 – Sep 4; Cancun, Mexico; 1998, Vol. III, p. 413 – 414.
7. Neethling J.H., Janse van Vuuren A., Olivier E.J., van Aken P.A. TEM and HAADF STEM Imaging of Dislocation Loops in Irradiated GaAs. *Acta Physica Polonica A* 2019 (in press).
8. Pavesi L., Giannozzi P. Atomic and molecular hydrogen in gallium arsenide: A theoretical study. *Phys. Rev. B* 1992; 46: 4621-4629.

IRRADIATION-INDUCED HARDENING OF STRUCTURAL MATERIALS AFTER LOW TEMPERATURE IRRADIATION

S.A. Karpov, G.D. Tolstolutskaya
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
1 Academicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine, karpofff@kipt.kharkov.ua, g.d.t@kipt.kharkov.ua

Irradiation-induced hardening has been investigated in relation to austenitic SS316 steel, ferritic-martensitic T91 steel and 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high-entropy alloy (HEA). Specimens were irradiated with 1.4 MeV/Ar ions to doses of 0.5 - 10 displacements per atom (dpa) at room temperature. Hardening of the irradiated layer was examined with nanoindentation technique. The behavior of the hardness-depth curves was analyzed with respect to the ion irradiation dose. Regression analysis performed for high dose regime of irradiation by using a power-law function of the form $\Delta H \propto (dpa)^n$ gives good agreement with the experimental data at n ~ 0.1-0.16 for structural alloys having different composition and different structural state.

Keywords: irradiation; nanoindentation; hardness; steels; high-entropy alloy.

Introduction

Metals exposed to irradiation are known to harden due to the generation of Frenkel pair defect clusters that act as obstacles to dislocation motion under an applied stress. This hardening increases the yield strength, σ_y, of the material but reduces the ductility and causes embrittlement. Irradiation hardening in metallic materials is strong after irradiation at low temperatures (usually below 300 °C) because significant quantities of radiation-induced defect clusters are retained, and they impede the generation and glide of dislocations during deformation [1].

To simulate neutron irradiation damage of the structural materials, heavy ion irradiation experiments have been used because of the simplicity of use, easier control of irradiation parameters, reduction of cost, rapid damage production, the absence of induced radioactivity, and the occurrence of the co-implantation of helium/hydrogen. The solution of problem ion irradiation – shallow depth of damage layer that making it difficult to investigate the mechanical properties – is possible by using nanoindentation method. However, for the successful implementation of this methodology, it is necessary to resolve such issues as the correlation the change in strength with the plastic deformation, the dose dependent of defect-cluster accumulation.

The purpose of the present work is the investigation of the irradiation hardening behavior in different types of structural materials with irradiation dose.

Main part

The specimens of SS316 and T91 steels and high entropy alloy having the dimensions of 10×7×0.3 mm were used for investigations. The specimens of SS316 steel before experiments were annealed at 1340 K for one hour in a vacuum ~10^{-4} Pa. The T91 ferritic-martensitic steel of composition 9Cr–1Mo with minor alloying elements of Ni, Nb, V, and C was supplied by INDUSTELL, Belgium (melting: 504/3, heat: 82566-4). The material was delivered as hot rolled and heat treated plates with a thickness of 40 mm. The heat treatment consisted of a normalization treatment at 1040 °C for 30 min followed by air cooling and then tempered at 730 °C for 60 min followed by air cooling to room temperature.

High entropy alloy with the compositions (in at.%) of 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni were produced by arc melting in a high-purity argon in a water-cooled copper mould. The purities of the alloying elements were above 99.9%. To ensure chemical homogeneity, the ingots were flipped over and re-melted a least 5 times. The produced ingots had dimensions of about 6×15×60 mm. The alloy was studied after homogenization annealing. Homogenization was carried out at 1050 °C and lasted for 24 hours. Prior to homogenization samples were sealed in vacuumed (10^{-2} Torr) quartz tubes filled with titanium chips to prevent oxidation.

TEM observation of unirradiated samples (Fig. 1) showed single-phase FCC crystal lattice for SS316 and 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high-entropy alloy and dual phase morphology containing ferrite and martensite phases for T91 steel.

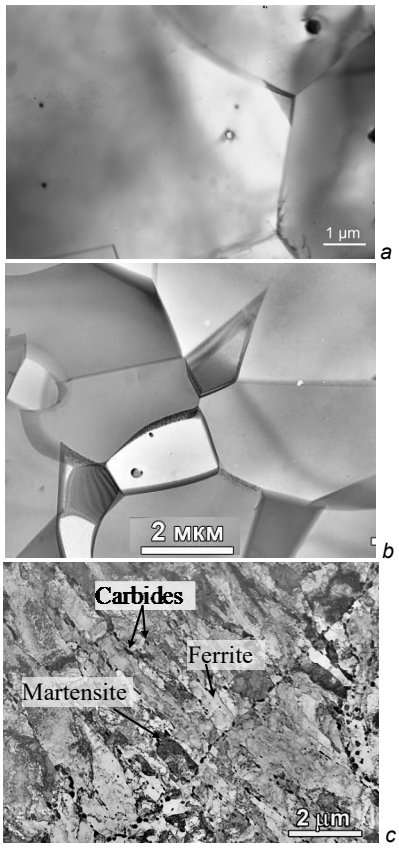


Fig. 1. The initial microstructure of SS316 steel (*a*), 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high-entropy alloy (*b*) and T91 steel (*c*)

Samples were irradiated with 1.4 MeV argon ions in a dose range of 0.5-10 dpa. All irradiations were carried out with accelerating-measuring system "ESU-2" [2] at room temperature (RT). The depth distribution of gas atoms concentration and damage for ion irradiation with argon ions shown in Fig. 2.

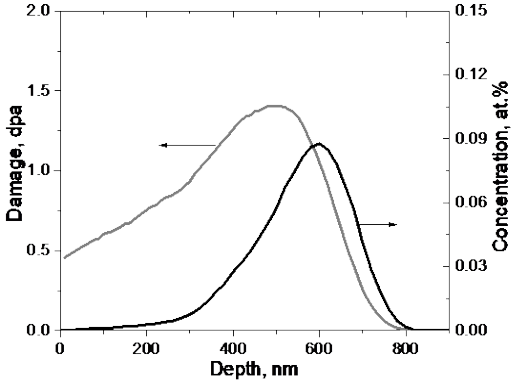


Fig. 2. Damage and concentration profiles as a function of depth calculated using SRIM [3] for 1.4 MeV Ar^+ irradiation of Fe to a dose of $4 \cdot 10^{19}$ m^{-2}

Fig. 3 shows nanoindentation hardness as a function of indenter displacement of the unirradiated and irradiated 316 steel. The irradiation of SS316 with Ar ions at RT leads to an increase of nanohardness.

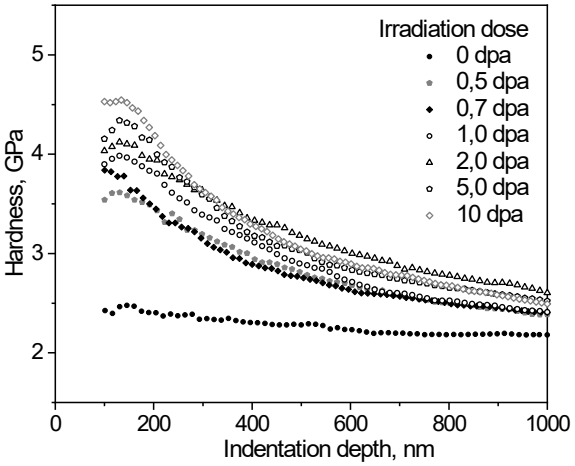


Fig. 3. Nanoindentation hardness vs. indentation depth measured for the unirradiated and irradiated SS316 steel

In all samples, the first 100 nm of displacement shows a considerable increase in the scatter of the data due to tip-rounding artifacts and surface preparation effects. Therefore, for all samples the first 100 nm of data will be ignored for the remainder of the analysis.

Generally, indentation hardness of ion irradiated materials represents the superposition of the bulk hardness, indentation size effect (ISE) and the irradiation induced hardening [4]. The analysis method by nanoindentation measurement is based on the Nix-Gao model [5] that describes the concept of geometrically necessary dislocations required to accommodate the indenter as well as Kasada et al. method [6] that extended model [5] by a film-substrate system based on so-called the soft substrate effect. The ion irradiated materials, according to [6], can be considered as "hardened layer–substrate" systems. By redrawing the hardness profile in terms of Nix-Gao plot (squared hardness vs. reciprocal depth), the bulk-equivalent hardness of the ion-irradiated region, H_0^{irr}, has been evaluated (Fig. 4).

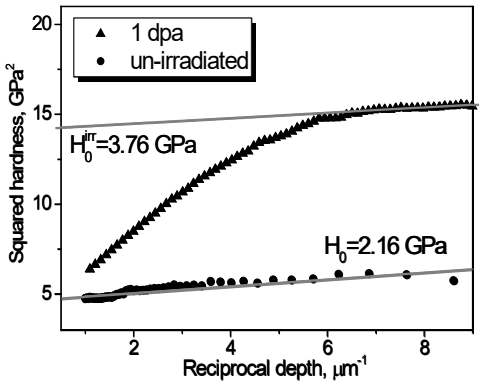


Fig. 4. Nix-Gao plot for unirradiated and argon irradiated (1 dpa) SS316 steel

For the unirradiated SS316, an approximately linear relationship is observed for data with depths greater than 100 nm. The irradiated material represents a bilinear relationship with a shoulder around 160 nm. Such bilinear behavior is associated with the plastic zone extending into the unirradiated region of material, beneath the irradiated layer.

In the same way, the bulk-equivalent hardness of the ion-irradiated region was determined for all irradiation doses of SS316, T91 and HEA.

In this study hardness profiles that have been analyzed for determining the bulk-equivalent hardness of as-received, H_0, and irradiated alloys, H_0^{irr}, were obtained from load-displacement data using the method of Oliver and Pharr [7]. This method is adopted as the standard method for the analysis of nanoindentation results. One significant limitation of this method is that it does not account for pile-up or sink-in of testing material around the indent. In the case of pile-up, the contact area is greater than predicted by the method that can lead to an overestimation of the indentation hardness.

Thereby, after indentation the hardness impressions were imaged using SEM (Fig. 5) to measure contact areas and examine the extent of pile-up, in a similar method to that proposed in [8].

The effect of pile-up was not observed in SS316 and HEA alloy and the effect of sink-in around the indents appears to be insignificant for these two materials and not taken into account at processing data on nanoindentation (Fig. 5, a, b, d, e). However, for the T91 steel, the pile-up effect is quite pronounced (Fig. 5 c, f).

In the case of T91, two different contact areas were determined from the SEM images. According to Fig. 5 the pile-up unaffected corner-to-corner area, A_{cc}, represents the area of the triangle defined by the corners of the hardness impression (see Fig. 5 c, f). The second measure of the contact area was the actual contact area, A_{act}, which includes the extra area contained in the pile-up (Fig. 5 c, f). These specified areas were determined by a digital image processing, and their ratio, A_{act}/A_{cc}, provided an estimation of the pile-up extent.

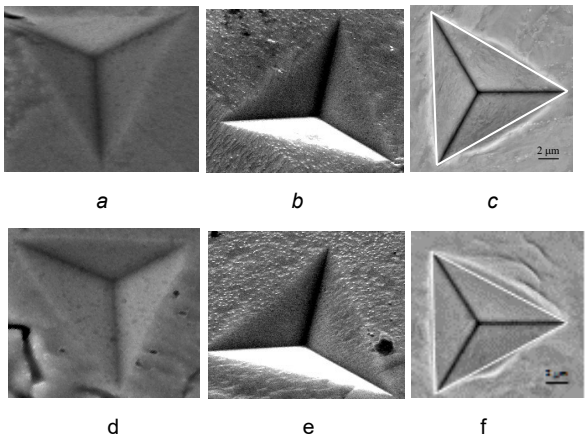


Fig. 5. SEM images showing deformed regions surrounding indents in un-irradiated (*a, b, c*) and irradiated (*d, e, f*) regions of HEA alloy (*a, d*), SS316 (*b, e*) and T91 steel (*c, f*). White lines - corner-to-corner (A_{cc}) of contact area (*c, f*)

The values of correction factor, A_{act}/A_{cc}, were found in the range of 1.10-1.18 and had a statistical scatter for as-received and argon irradiated specimens. The average value of 1.14 ± 0.04 was accepted as a correction factor for T91 steel.

The dose dependence of measured and corrected for a pile-up bulk-equivalent hardness in investigated materials is presented in Fig. 6.

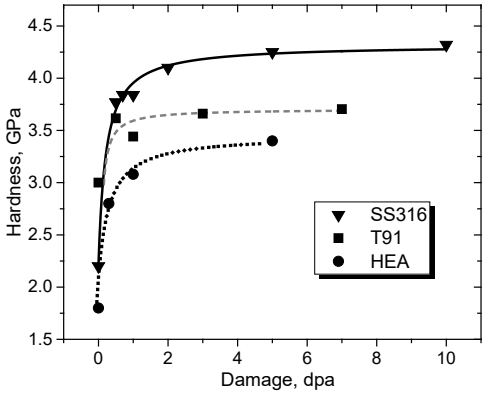


Fig. 6. The dose dependence of bulk-equivalent hardness of ion irradiated SS316, T91 and HEA alloy

The plots of hardness vs. dpa data showed two distinctive regimes: a low-dose regime where a rapid hardening occurs and a high-dose regime where the plot shows a considerably reduced slope. Nano-indentation results showed that irradiation hardening in the ion-irradiated SS316 and T91 approaches the quasisaturation mode at doses ≥ 1 dpa. This is not as clear as in the case of HEA alloy due to the limited data points, but the tendency appears to be the same.

In the regression analysis [9], the radiation-induced increase in yield stress, $\Delta\sigma_{ys}$ (yield strength was calculated from hardness measurement), was expressed in the form of a power law: $\Delta\sigma_{ys} = h\cdot(\text{dpa})^n$, where *h* and *n* are the regression coefficients and dpa is displacements per atom. According to [10], *n* values were in the range 0.31–0.4 in the low-dose regime for the fcc metals and 0.4–0.55 for bcc metals. In the high-dose regime *n* values for the fcc metals varied more widely in the range 0.01–0.24.

Considering a simple barrier strengthening model with one obstacle type with the same size and strength factor, a rapid hardening can be explained if the number density of the obstacles increasing linearly with displacement damage. The smaller n values are probably due to effects of saturation at higher doses. Yamamoto et al. [11] also suggested that the saturation can be physically related to the depletion of solutes, in the case of a precipitation hardening mechanism, or an excluded volume type effect in the case of the accumulation of displacement damage-type defects.

Approximation of the irradiation hardening data, $\Delta H = H_0^{irr} - H_0$, obtained in the present study for high-dose regime by a power function of the form $\Delta H \propto (dpa)^n$ indicates that *n* values are changing in the range 0.10 – 0.16 for austenitic SS316 steel, ferritic-martensitic T91 steel and 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high-entropy alloy (Fig. 7).

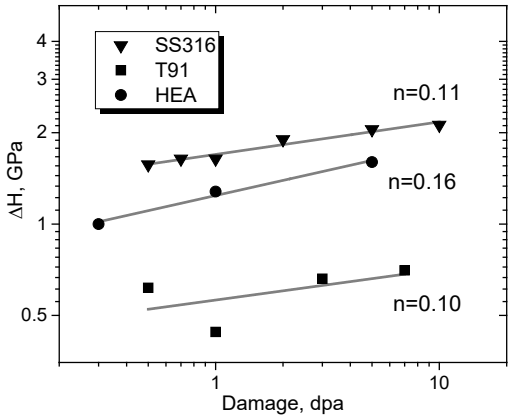


Fig. 7. Log-log plot for dose dependence of irradiation hardening for SS316, T91 and HEA alloy

Defects that obviously cause hardening at low irradiation temperature are dislocation-type defects. For all investigated here materials, the irradiation-induced microstructure consists predominantly of small (<10 nm average size) defect clusters (Fig. 8). In the case of SS316 steel it has been shown that these defects are faulted Frank loops [12].

Results from proton-irradiated samples of austenitic stainless steels show a sharp increase in loop size that saturates around 1.0 dpa and remains at the saturation value (6–8 nm) through 5.0 dpa. The loop density saturates at about 3.0 dpa and is virtually unchanged between 3.0 and 5.0 dpa [13].

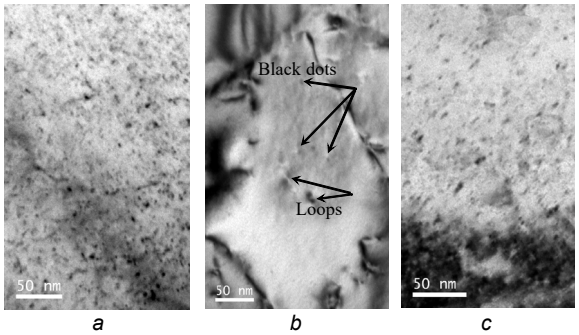


Fig. 8. BF TEM micrographs of (*a*) 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high entropy alloy, (*b*) T91 steel and (*c*) 316SS irradiated at room temperature with 1.4 MeV Ar ions to 1 dpa

The similar microstructural evolution and irradiation hardening behavior between the HEA and SS316 indicate that at room temperature the irradiation damage of fcc alloys is not sensitive to compositional variation and configurational entropy.

Loop density is considerably smaller for T91 steel. It appears that the ferritic-martensitic microstructure has a significant effect in reducing hardening in T91. This can be explained by the fine microstructure which contains carbides along boundaries, so a high density of interfaces act as defect sinks for radiation induced defects. This testifies that the materials containing a number of defects or trapping sites suffer less irradiation hardening or embrittlement.

Conclusions

Nanoindentation results showed that irradiation hardening in the ion-irradiated austenitic SS316 steel, ferritic-martensitic T91 steel and 20Cr-40Fe-20Mn-20Ni high-entropy alloy approach of the quasisaturation mode at doses $\geq$ 1 dpa.

Regression analysis performed using a power-law function of the form $\Delta H \propto (dpa)^n$ gives good agreement with the experimental data at n $\sim$ 0.10-0.16 for high-dose regime of irradiation.

The similarity of irradiation hardening behavior between SS316 and HEA as well as their similar microstructural evolution indicate that the irradiation damage of fcc alloys is slightly sensitive to compositional variation and configurational entropy at low temperature irradiation.

The ferritic-martensitic microstructure with high density of interfaces which act as defect sinks for radiation induced defects has a significant effect in reducing hardening in T91.

References

1. Voyevodin V.N., Neklyudov I.M. Evolution of the structure phase state and radiation resistance of structural materials. Kiev: Naukova dumka; 2006. 376 p.
2. Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Kopanetz I.E., Voyevodin V.N., Nikitin A.V., Karpov S.A., et.al. Accelerating complex for study of helium and hydrogen behavior in conditions of radiation defects generation. *Problems of atomic science and technology. Series "Physics of Radiation Damages and Effects in Solids"* 2010; 1: 135-140.
3. http://www.srim.org/
4. Saleh M., Zaidi Z., Ionescu M., Hurt C., Short K., Daniels J., et al. Relationship between damage and hardness profiles in ion irradiated SS316 using nanoindentation - experiments and modeling. *International Journal of Plasticity* 2016; 86: 151-169.
5. Nix W.D., Gao H.J. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1998; 46: 411-425.
6. Kasada R., Takayama Y., Yabuuchi K., Kimura A. A new approach to evaluate irradiation hardening of ion-irradiated ferritic alloys by nano-indentation techniques. *Fusion Eng. Des.* 2011; 86: 2658-2661.
7. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 1992; 7(6): 1564-1583.
8. Hardie C.D., Roberts S.G., Bushby A.J. Understanding the effects of ion irradiation using nanoindentation techniques. *Journal of Nuclear Materials* 2015; 462: 391-401.
9. Singh B.N., Foreman A.J.E., Trinkaus H. Radiation hardening revisited: role of intracascade clustering. *Journal of Nuclear Materials* 1997; 249: 103-115.
10. Byun T.S., Farrell K. Irradiation hardening behavior of polycrystalline metals after low temperature irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 2004; 326: 86–96.
11. Yamamoto T., Odette G. R., Kishimoto H., Rensman J.W., Miao P. On the effects of irradiation and helium on the yield stress changes and hardening and non-hardening embrittlement of ~8Cr tempered martensitic steels: Compilation and analysis of existing data. *Journal of Nuclear Materials* 2006; 356: 27-49.
12. Sungurov B.S., Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N. Characterization of dislocation type defects formed at low-energy deuterium irradiation of SS316 stainless steel. *Problems of atomic science and technology* 2018; 2: 8-12.
13. Was G.S., Busby J.T., Allen T., Kenik E.A., Jensson A., Bruemmer S.M., et al. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle. *Journal of Nuclear Materials* 2002; 300: 198–216.

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF IRRADIATED AlN CERAMIC

A.L. Kozlovskiy[1), 2)]
[1)]*Kazakh-Russian International University, Aktobe, Kazakhstan*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*
kozlovskiy.a@inp.kz

In the course of research, dependencies of defect formation processes, radiation resistance, changes in structural and optical characteristics of AlN ceramics under irradiation with 40 keV He^{2+} ions were established. Evaluation of changes in ceramics properties was carried out using the methods of thermally stimulated luminescence, optical absorption spectrophotometry and X-ray structural analysis. It was found that for irradiated samples, a decrease in optical absorption density spectra is observed with a sharp increase in dichroism, which is caused by an increase in concentration of implanted He ions in the structure, a change in the interplanar distances, and the formation of regions of disorder as a result of irradiation, leading to a strong distortion of the crystal structure. The change in structural characteristics due to the occurrence of defects and the introduction of helium ions into the lattice leads to a change in ceramics density, with the subsequent formation of porous inclusions in the structure, which significantly affects the optical properties of ceramics.

Keywords: radiation defects; swelling; blisters; ceramics; structural materials.

Introduction

Today, one of the important problems of nuclear energy and radiation materials science is the development of new structural materials with high radiation resistance to ionizing radiation [1]. As a rule, in the reactor industry, STM steels alloyed with various additives of nickel, chromium, which have good operational and heat-conducting characteristics are used. However, the high probability of swelling of STM steels as a result of prolonged use is a limiting factor for increasing the burnout of nuclear fuel and increasing the capacity of nuclear facilities [2-4]. The main difficulties in increasing the duration of nuclear installation campaigns are related to the swelling and embrittlement of structural materials. One way to solve this problem is to use new classes of various ceramics based on nitrides (AlN, Si_3N_4, GaN), oxides (Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2), carbides (SiC, WC) with high electrical resistivity, thermal conductivity, high melting point, excellent insulating properties. Due to these properties, ceramic construction materials have found their application in nuclear power, optics, microelectronics as heat absorbers or the basis for microelectronic boards. In turn, nitride materials, in particular AlN, are one of the most promising candidate materials for shells and covers of the first wall of fission and fusion reactors. The potential of their use is due to the low vacancy swelling and creep, a small amount of induced activity, a high rate of radiation resistance to various types of external influences [5]. Also, this class of materials is able to withstand temperatures above 1200-1400°C, which makes them promising materials for GenIV reactors.

During irradiation, complex processes of defect formation occur in the crystal structure of the material, as a result of which various radiation irregularities, vacancies, and displaced atoms appear. In addition, a certain amount of products of nuclear reactions, such as helium and hydrogen, can accumulate in the structure, which can later cause a sharp reduction in the service life. When irradiated at low and room temperatures, as is known, helium can accumulate in the structure as a solid interstitial solution, followed by the formation of helium bubbles. The accumulation of helium in the structure is due to its low solubility and its ability to agglomerate into larger spherical clusters. In addition to the accumulation of helium in the structure during irradiation, another mechanism for the introduction of helium is its use as a coolant or aggregate of gas gaps in fuel rods.

In connection with this, it is particularly interesting to study the effect of helium on defect formation processes, as well as to reveal the evolution mechanisms of micro- and macroscopic properties of structural materials based on nitride ceramics.

Experimental part

AlN samples were irradiated at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Nuclear Physics Institute with 40 keV ions of He^{2+} with fluence from 10^{15} to $5x10^{17}$ ions/cm^2 at the irradiation temperature of 300 K. The samples are polycrystalline structures with a hexagonal-type lattice, similar to the structure of wurtzite, with a concentration of impurity Al_2O_3 inclusions of not more than 4%. The thickness of the samples was 15 μm. Before irradiation, the samples were polished to obtain a surface roughness of not more than 3–4 nm.

TSL measurements were performed when samples were excited at room temperature for ten minutes with an ultraviolet deuterium lamp (50 W). After excitation, the removal of TSL spectra was carried out with linear heating of samples in the range of 300–673 K using an optical multichannel analyzer in the range of 300–800 nm.

Results and discussion

Thermally stimulated luminescence and optical absorption spectrophotometry were used to assess the effect of temperature and fluence of irradiation on the optical properties of ceramics. Figure 1 shows the evolution dynamics of the TSL emission spectra of the main peak at 400 K, depending from irradiation conditions. The position of the spectral lines was determined using the Gaussian decomposition.

According to the data obtained, the observed spectral line in the region of 3.2 eV belongs to the main recombination centers in AlN. The presence of small maxima at 1.8–2.0 eV is due to the presence of an insignificant amount of Al_2O_3 impurities in the structure. With small fluences of irradiation, the change in intensity of the spectral line is insignificant, which may be due to the occurrence of single defects in the structure and minor distortions in the structure. An increase in the irradiation fluence leads to a sharp decrease in

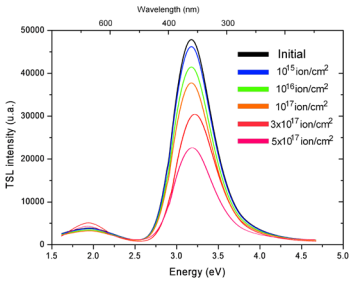


Fig. 1. Spectral distribution of the main TSL peak (400 K) depending on irradiation fluence

intensity of the spectral line and a slight shift of the maximum. An increase in concentration of embedded helium in the structure can lead to the replacement of Al and N atoms in the crystal lattice and a subsequent change in the concentration of absorbing centers and an increase in defects in the structure. Figure 2 shows the dependence of the change in the polarized absorption spectrum on the irradiation conditions. The spectrum was filmed in the range of 6–8 eV. According to the data obtained, dichroism is observed in the absorption spectra of samples under study in the range of 7–8 eV, which is characteristic of anisotropic absorption bands in the structure of ceramics. For irradiated samples, a decrease in the optical absorption density spectra with a sharp increase in dichroism is observed. A decrease in the absorption spectra may be due to an increase in the concentration of implanted He ions in the structure, a change in the interplanar distances, and the formation of regions of disorder as a result of irradiation, leading to a strong distortion of the crystal structure.

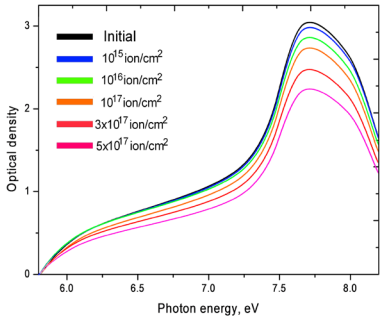


Fig. 2. Polarized absorption spectra of AlN ceramics depending on irradiation conditions

According to the data obtained, an increase in the irradiation fluence and, therefore, an increase in the concentration of implanted helium in the structure leads to an increase in the absorption value. An increase in the magnitude of absorption at large fluences indicates the predominance of defect formation processes in the introduction of helium ions with their subsequent migration and the creation of complexes of defects over the processes of recombination and annihilation of defects in the structure. Figure 3 shows a plot of the change in the helium concentration in the structure as a function of the radiation fluence. As can be seen from the presented data, with small irradiation fluences, the helium content in the structure is insignificant, however, an increase in fluence to 10^{17} and higher results in a sharp increase in the helium concentration. Increasing the concentration leads to the formation of large agglomerations of helium in the structure, and the subsequent formation of helium bubbles, leading to a change in the structural characteristics.

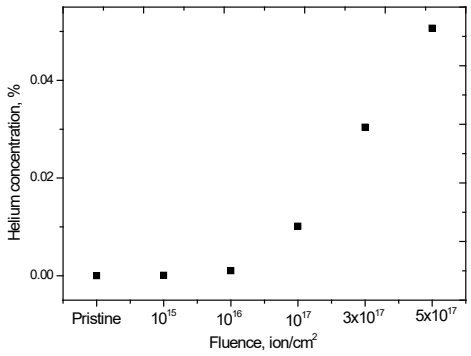


Fig. 3. Dynamics of changes in the concentration of embedded helium in the structure during irradiation

According to the X-ray diffraction data, the initial samples are AlN polycrystalline structure with a hexagonal lattice type, similar to the wurtzite structure. In this structure, there are three selected texture directions (100), (002) and (101), along which the crystallites are oriented. The presence of a low concentration of impurity Al2O3 inclusions (no more than 4%) in the structure of ceramics is due to the technological processes of obtaining ceramics from Al2O3 powder during sintering. According to earlier studies of the structural characteristics, the distribution of impurity inclusions in the structure is equally probable by volume [5]. As can be seen from the presented data, an increase in the irradiation fluence leads to a decrease in intensities of diffraction peaks and a change in lines shape, which indicates the appearance of additional distortions and stresses in the crystal structure, as well as a change in the crystallite size during irradiation. With an increase in the irradiation fluence (above 10^{17} ions/cm^2), on the diffraction patterns, the formation of a halo is observed, which is characteristic of X-ray amorphous or strongly disordered impurity inclusions. The determination of these inclusions was carried out using the Rietveld method. The formation of these inclusions may be due to the introduction of He ions with the formation of complex compounds with vacancies and impurity atoms, which subsequently leads to the rupture of chemical and crystalline bonds, as well as the degradation of the structure as a result of a large concentration of interplanar spacing.

Conclusions

The paper presents the results of changes in structural and optical properties of nitride ceramics under irradiation with low-energy helium ions. It was found that for the irradiated samples, a decrease in the optical absorption density spectra is observed with a sharp increase in dichroism. That is caused by an increase in the concentration of implanted He ions in the structure, a change in interplanar distances, and the formation of regions of disorder as a result of irradiation, leading to a strong distortion of the crystal structure. Using the method of X-ray structural analysis, it was established that an increase in the irradiation fluence leads to a

decrease in intensities of diffraction peaks and a change in the lines shape, which indicated an increase in concentration of distortions and stresses in the crystal structure. It has been established that with an increase in the concentration of implanted ions and distortions of the structure, the density of ceramics drops sharply, which leads to an increase in the integral porosity.

References

1. Nappé, Jean-Christophe, et al. Effect of swift heavy ion irradiations in polycrystalline aluminum nitride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2011; 269(2): 100-104.
2. Kozlovskiy A. et al. Investigation of the influence of irradiation with Fe^{+} 7 ions on structural properties of AlN ceramics. *Materials Research Express* 2018; 5(6): 065502.
3. Gladkikh T., et al. Changes in optical and structural properties of AlN after irradiation with C^{2+} ions of 40 keV. *Vacuum* 2019; 161: 103-110.
4. Kozlovskiy A. Influence of irradiation temperature on properties change of AlN ceramics. *Vacuum* 2018; 158: 93-100.
5. Dukenbayev K., et al. Investigation of radiation resistance of AlN ceramics. *Vacuum* 2019; 159: 144-151.

LOCAL VIBRATIONAL MODES OF RADIATION-INDUCED OXYGEN-VACANCY COMPLEXES IN SILICON: CALIBRATION FACTORS

I.F. Medvedeva[1)], L.I. Murin[2)], E.A. Tolkacheva[2)], E.A. Fadeeva[2)], V.P. Markevich[3)]
[1)]*Belarusian State Medical University,*
83 Dzerzinsky Ave., 220016 Minsk, Belarus, medvedeva@ifttp.bas-net.by
[2)]*Scientific-Practical Materials Research Center of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*
[3)]*Photon Science Institute, The University of Manchester, M13 9PL Manchester, UK*

Combined electrical (Hall effect) and optical (infrared absorption) studies of similar silicon crystals irradiated with fast electrons have been carried out. On the base of analysis of the data obtained the calibration factors for the determination of concentrations of radiation-induced oxygen-vacancy complexes in silicon crystals by infrared absorption are deduced. The calibration coefficient for the determination of the oxygen dimer concentration is estimated as well.

Keywords: silicon; radiation; vacancy-oxygen complexes; vibrational absorption bands; calibration factors.

Introduction

Oxygen is one of the most abundant and technologically important impurities in silicon. In as-grown Si crystals oxygen is mainly present in the form of interstitial (O_i) atoms. The O_i concentrations are usually determined from room temperature (RT) measurements of the intensity of the infrared (IR) absorption band at 1107 cm^{-1} [1]: $[O_i] = 3.14\times10^{17}\times\alpha_{1107}$ cm^{-3} [2]. Although interstitial oxygen atoms in Si are electrically neutral and immobile at RT, they contribute to formation of a large variety of oxygen-related radiation- and thermally-induced defects [1, 3, 4]. All these centers give rise to local vibrational modes [1] and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) has been successfully used in the studies of many oxygen-related aggregates including vacancy-oxygen complexes VO_n ($n \geq 1$) [5] and oxygen dimer (O_{2i}) [6]. Among the above-mentioned defects only VO (A-center) in n-type Si and VO_2 complex (in a metastable state [7]) can be detected by electrical measurements. On the other hand, absorption lines due to all of these defects can be observed in FTIR absorption spectra. In many cases it is important to know the absolute values of defect concentrations. However, the available information on calibration coefficients for the determination of the VO_n (n = 1- 4) and O_{2i} concentrations by IR absorption is very limited [8, 9].

In 1986 Oates and Newman [10] determined the calibration coefficient for the VO absorption peak at 830 cm^{-1} (measurements at room temperature). According to their work, $[VO] = 6.1\times10^{16}\times\alpha_{830}$ cm^{-3}, where α_{830} is an amplitude of the vibrational absorption band at 830 cm^{-1}. Oxygen-rich Si samples doped with tin and irradiated with 2 MeV electrons at RT were studied in the work. After the irradiation the main vacancy-related defects were SnV complexes. Upon further annealing at about 160 °C these complexes started to dissociate and the released vacancies were captured by O_i atoms to form VO defects. The concentration of removed O_i was measured and assumed to be equal to the concentration of generated VO. Such procedure seems to be rather reliable. A very similar calibration factor for the determination of the VO concentration in Si was obtained also by Davies et al. [8] in their work on modeling the generation kinetics of radiation-induced defects. However, in both cases [8, 10] the IR absorption measurements were carried out with a rather low spectral resolution, the measured full width at half of maximum (FWHM) of the 830 cm^{-1} band was about 9 cm^{-1} in the spectra presented. The actual FWHM of this band in the spectra measured at RT is less than 6 cm^{-1} (of about 5.6 cm^{-1} [11]) and to get a correct value of the absorption coefficient of the band (α_{830}), measurements with a higher resolution are required.

In this work, in order to determine the calibration coefficient, direct measurements of the concentration of A centers by the Hall effect method were carried out, and IR absorption spectra were measured on similar samples irradiated with the same dose of fast electrons.

Experimental details

In the present work we have used two similar sets of oxygen-rich (Czochralski-grown) phosphorus-doped n-type Si crystals with a resistivity of about 1 Ω cm. Both sets were irradiated with 6 MeV electrons at RT with the same doses in the range of $(1\text{-}5)\times10^{16}$ cm^{-2}. The VO concentration (concentration of the defect with E_C – 0.18 eV level) in one set of samples was determined by an analysis of the temperature dependences of free carriers *n* obtained by means of the Hall effect measurements in the temperature range 77-400 K. To determine the parameters of radiation-induced defects in a semiconductor material, the differential method (Hoffman method) [12, 13] is also used, according to which the position of the levels and the concentration of defects (N) are determined from the dependence of the value $Y = kT\,(dn/dF)$ on $F = E_C - E_F$, where E_F is the Fermi level position. If the levels of various defects are located far enough from each other (> 5 kT), then the dependence Y(F) has the form of spectral bands. For ordinary defects, the ordinate of the band maximum is Y_m = 1/4 N, the abscissa of the band maximum F_m corresponds to the level position.

Another set of samples was used for FTIR absorption measurements. For optical measurements the samples were polished to an optical surface on two sides and the dimensions were 10×6×3 mm^3. The concentrations of interstitial oxygen ($[O_i] = 1\times10^{18}$ cm^{-3}) and substitutional carbon ($[C_s] = 2\times10^{16}$ cm^{-3}) were determined from measurements of intensities of absorption bands at 1107 and 605 cm^{-1} [2, 4]. The IR absorption spectra were measured using a Bruker IFS 113v spectrometer at temperatures of 20 K and 300 K with a spectral resolution of 0.5 or 1 cm^{-1}, respectively.

Results and discussion

Figure 1 shows the temperature dependences of the charge carrier concentration (TDCCs) measured for an as-grown Si sample (curve 1), and a sample irradiated at room temperature to a dose of 1.3×10^{16} cm^{-2} (curve 2) and annealed at 150 °C for 30 minutes (curve 3). It is known that the irradiation of Cz-Si crystals with fast electrons results in the formation of A-centers, divacancies and defects with an energy level at E_C - 0.125 eV which is related to an IO_2 complex consisting of the Si self-interstitial atom and two oxygen atoms [14].

A precise determination of the A-center concentration by an analysis of the TDCCs measured after irradiation was rather difficult due to the presence of the IO_2 defect.

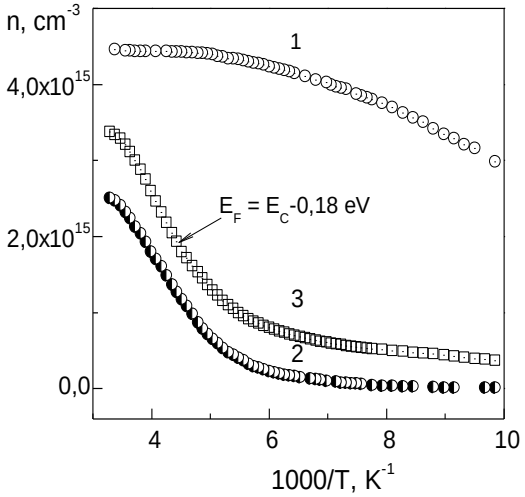


Fig. 1. Temperature dependences of carrier concentration in Cz-Si crystal: 1 - before irradiation, 2 - after irradiation with 6 MeV electrons at T = 293 K to a dose of 1.3 =10^{16} cm^{-2}, 3 – after 30-min annealing at T = 150 °C

It is known that it is annealed out in the temperature range of 100 - 125 ºC. To eliminate the effect of this defect, the 30-min annealing was performed at 150 °C. After that we have carried out an analysis of the measured TDCC (Fig. 1, curve 3), taking into account the well-known position of the A-center level being located at E_C – 0.18 eV [15]. The concentration of A-centers determined from an analysis of TDCC was found to be $N_A = (3.0 \pm 0.2)\times10^{15}$ cm^{-3}.

There is another way to determine the concentration of A-centers [12, 13]. The Y(F) dependence presented in Figure 2 for the Si sample irradiated and annealed at 150 °C indicates the presence of only one peak at about E_C - 0.18 eV. The presence of divacancy [15] leads only to a slight change in the shape of the peak. Based on the fact that for ordinary defects the ordinate of maximum Y_m = 1/4 N, a value of the concentration of the radiation-induced A-centers was found to be $N_A = (3.2 \pm 0.2)\cdot10^{15}$ cm^{-3}. Accordingly, an average value of the A-centers deduced when analyzing the data obtained by means of electrical measurements is of about $N_A = 3.1\cdot10^{15}$ cm^{-3}.

The absorption bands related to VO in the neutral charge state (lines with maxima at 830 and 836 cm^{-1} in the spectra measured at room temperature and low temperature, respectively) as well as in the negative charge state (lines at 877 and 885 cm^{-1} in the RT and LT spectra, respectively [1]) were detected (Figure 3).

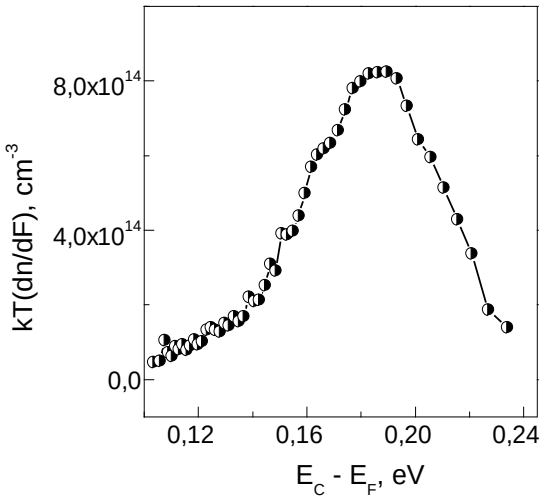


Fig. 2. Dependence of the quantity Y = kT (dn/dF) on F = E_C - E_F, obtained by a numerical differentiation of the dependence 3, shown in Figure 1

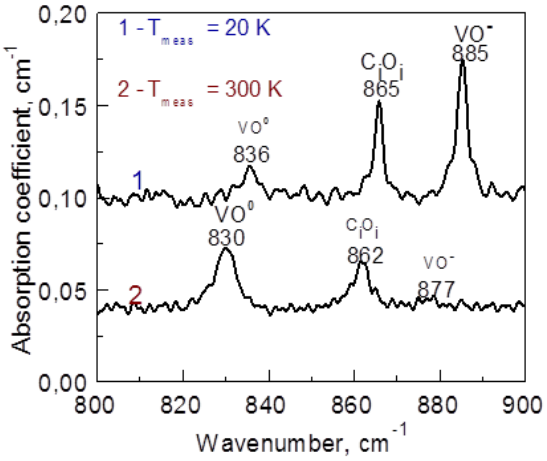


Fig. 3. Fragments of absorption spectra measured at 20 K (1) and at room temperature (2) for a Cz-Si sample ($[O_i]$ = 1.0×10^{18}, $[C_s]$ = 2×10^{16}, [P] = 5×10^{15} cm^{-3}) irradiated with 6 MeV electrons to a dose of 1.3×10^{16} cm^{-2}

The combined analysis of the electrical and optical data obtained has allowed us to deduce the following calibration for the determination of the VO concentrations in silicon by IR absorption: RT measurements - $[VO] = 8.5\times10^{16}\times(\alpha_{830} + \alpha_{877})$ cm^{-3}, LT measurements (≤ 20K) – $[VO] = 3.5\times10^{16}\times(\alpha_{836} + \alpha_{885})$ cm^{-3}. We have estimated also the calibration coefficients for the VO integrated absorption.

Based on the calibration data obtained for the VO center and assuming that the oscillator strength of the oxygen atom vibrations as well as the shape of absorption bands are the same for the oxygen atoms located in the Si vacancy with different environments we have also estimated calibration factors for the determination of concentrations of the VO_2 (band at 895 cm^{-1}), VO_3 (bands at 910 and 975 cm^{-1}), VO_4 (band at 991 cm^{-1}), V_2O (band at 833.4 cm^{-1}) and V_3O (band at 842.4 cm^{-1} [11]) complexes in silicon by infrared absorption meas-

urements at low temperatures. The concentrations of the above mentioned complexes can be determined as: $[VO_2] = 4.25\times10^{16}\times\alpha_{895}$ cm^{-3}, $[VO_3] = 8.5\times10^{16}\times(\alpha_{910} + \alpha_{975})/2$ cm^{-3}, $[VO_4] = 4.25\times10^{16}\times\alpha_{991}$ cm^{-3}, $[V_2O] = 8.5\times10^{16}\times(\alpha_{833.4} + \alpha_{837})$ cm^{-3}, $[V_3O] = 8.5\times10^{16}\times(\alpha_{842.4} + \alpha_{848.7})$ cm^{-3}.

One of the most important oxygen-related defects in silicon is the oxygen dimer. It contributes substantially to enhanced oxygen diffusion and clustering at elevated temperatures. In addition, the oxygen dimer is expected to play a key role in the formation of the center responsible for the light-induced degradation of silicon-based solar cells [16, 17]. We have used different approaches including statistical ones [6, 17] and considered critically various assumptions to deduce the calibration coefficient for a determination of the oxygen dimer concentration from intensity of the absorption band at 1013 cm^{-1} (measured at RT), which is related to a local vibrational mode due to O_{2i} [4, 6]. It has been concluded that the dimer concentration can be estimated as $[O_{2i}] = 7.2\times10^{16}\times\alpha_{1013}$ cm^{-3}. However, further studies are required to confirm the value given above.

Conclusions

Comparison of the data obtained from electrical and optical measurements made it possible to derive the following expressions for determining the concentration of A-centers by IR absorption: for measurements at room temperature: $N_{VO} = 8.5\times10^{16}$ ($\alpha_{830} + \alpha_{877}$) cm^{-3}, in the case of low-temperature measurements, $N_{VO} = 3.5\times10^{16}$ ($\alpha_{836} + \alpha_{885}$) cm^{-3}. The calibrations factors for a number of more complex vacancy-oxygen related defects (VO_2, VO_3, VO_4, V_2O and V_3O) and for the oxygen dimer have been estimated as well.

References

1. Pajot B., Clerjaud B. Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra. Berlin Heidelberg: Springer; 2013. 510 p.
2. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C., Yue-zhen Li. Scace R.I., Series R.W., Stallhofer P., Watanabe M. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *Journal of the Electrochemical Society* 1989; 136(7): 2015-2024.
3. Lindstrom J.L., Murin L.I., Markevich V.P., Hallberg T., Svensson B.G. Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO, V_2O, VO_2) in irradiated silicon. *Physica B: Condensed Matter* 1999; 273-274: 291-295.
4. Lindstrom J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Kleverman M., Hermansson J., Svensson B.G. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Inststruments and Methods in Physics Research B*. 2002; 186: 121-125.
5. Murin L.I., Lindström J.L., Svensson B.G., Markevich V.P., Londos C.A. VOn (n≥3) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena* 2005; 108-109: 267-272.
6. Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Lindstrom J.L. Experimental evidence of the oxygen dimer in silicon. *Physical Review Letters* 1998; 73(1): 93-96.
7. Murin L.I., Lindström J.L., Markevich V.P., Medvedeva I.F., Torres V.J.B., Coutinho J. Metastable VO_2 complexes in silicon: experimental and theoretical modeling studies. *Solid State Phenomena* 2005; 108-109: 223-228.
8. Davies G., Lightowlers E.C., Newman R.C., Oates A.S. A model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology* 1987; 2: 524-532.
9. Quemener V., Raeissi B., Herklotz F., Murin L.I., Monakhov E.V., Svensson B.G. Kinetics study of the evolution of oxygen-related defects in mono-crystalline silicon subjected to electron-irradiation and thermal treatment. *Journal of Applied Physics* 2015; 118(13): 135703-(1-9).
10. Oates A.S., Newman R.C. Involvement of oxygen-vacancy defects in enhancing oxygen diffusion in silicon. *Applied Physics Letters* 1986; 49(5): 262-264.
11. Murin L.I., Svensson B.G., Lindström J.L., Markevich V.P., Londos C.A. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Local Vibrational Mode studies. *Solid State Phenomena* 2010; 156-158: 129-134.
12. Hoffman H.J. Defect - level analysis of semiconductors by a new differential evaluation of n (1/T) – characteristics. *Applied Physics* 1979; 19(3): 307-312.
13. Hoffman H.J., Nakajama H., Nishino T, Hamakawa Y. Differential evaluation of the Hall effect in silicon with oxygen-related donors. *Applied Physics A* 1984; 33: 47-50.
14. Markevich V.P., Murin L.I., Lastovskii S.B., Medvedeva I.F., Komarov B.A., Lindstrom J.L., Peaker A.R. Electrically active radiation-induced defects in Czochralski-grown Si with low carbon content. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2005; 17(22): S2331-S2340.
15. Korshunov F.P., Markevich V.P., Medvedeva I.F., Murin L.I. Acceptor levels of a divacancy in silicon. *Soviet Physics of Semiconductors*. 1992; 26(11): 1129-1131.
16. Bothe K., Schmidt J. Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 2006; 99(1): 013701(1-11).
17. Voronkov V.V., Falster R. Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells. *Journal of Applied Physics* 2010; 107(5): 053509(1-8).

TEM STUDY OF HELIUM POROSITY FORMATION IN ODS FERRITIC ALLOYS DURING POST-RADIATION ANNEALING

T.V. Nguyen[1,3)], A.S. Sohatsky[1)], J.H. O'Connell[2)], J. Neethling[2)], L.H. Khiem[3)]
[1)]*FLNR, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia,*
nvtiep@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, skuratov@,jinr.ru
[2)]*CHRTEM, Nelson Mandela University, Port Elizabeth, South Africa, jacques.oconnell@gmail.com*
[3)]*Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam,*
lhkhiem@iop.vast.ac.vn

Transmission electron microscopy has been applied to study the formation of helium porosity both in conventional ferritic steel AISI410S and in two oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys: experimental ODS Cr16 steel and advanced ODS EP450 steel considered as promising structural materials for fuel cladding. The samples were implanted with low-energy helium ions at room temperature and annealed at temperature of 1073 K ($0.6T_m$) for 30 minutes. TEM investigation after such heat treatment has revealed a bimodal size distribution of helium bubbles in AISI410S and ODS Cr16 steels: large-sized bubbles with a large total volume were found in vicinity to grain boundaries (GBs), dislocations or outer surface, while small bubbles were observed inside of grain interiors (GIs). At the same time, helium bubbles in EP450 steel were found to be uniformly distributed throughout the grain body. It is suggested that helium bubble migration and coalescence in ODS EP450 is significantly accelerated due to its permanent cold-hardened state in comparison with two other steels. It is shown that presence of dispersed nano-oxides in ODS alloys does not have a noticeable effect on gas swelling in studied ODS alloys.

Keywords: ODS alloys; helium bubbles; TEM.

Introduction

Radiation-induced gas swelling, creep, fatigue changes and high temperature embrittlement at grain boundaries caused by inert gases, in particular helium, formed via transmutation nuclear reactions, still remain unsolved global problems limiting long-term radiation stability of cladding materials, thus reducing nuclear reactor service lifetime [1-2].

Recent studies (for example, [3-4]) demonstrated that ODS alloys may have superior resistance to radiation-induced gas/void swelling due to capture of gas atoms and vacancies and the bubble pinning on nano-oxide/matrix interfaces. However, in practice, ODS alloys with a complicated chemical composition, characterized by reduced grain sizes, are usually required in a cold-hardening state. Along with this, nano-oxides and other precipitates dispersed in ferritic matrix are able to impede the relaxation of inner micro-stresses. That is likely to affect the gas swelling in these materials that still needs to be studied.

In present work, we report a TEM comparative study of the helium porosity formation in conventional ferritic steel and in two ODS ferritic alloys. In this experiment, helium implantation was carried out at room temperature, followed by annealing. Due to the "cold" implantation, helium segregation at grain boundaries and dislocations can be excluded. Under these conditions, despite very little information on the initial state and nucleation of He-Vacancy clusters, valuable information on the migration and coarsening of bubbles or gas dissociation from bubbles can be obtained from the kinetics of bubbles growth. In the absence of irradiation, the growth of gas bubbles was carried out exclusively due to the self-diffusion of the matrix atoms. In that case, the main volume source for this growth of bubbles is thermal vacancies, probably emitted by grain boundaries, dislocations or free surface [2].

Materials and Methods

In our experiment, a conventional steel AISI410S (Fe-0.08C-13Cr) and two ODS alloys: an experimental Cr16 (Fe-16Cr-2W) and an advanced EP450 (Fe-0.12C-13Cr-2Mo-Nb-V-B) manufactured by powder metallurgy (VNIIM) were chosen [5]. According to TEM data, ODS alloys are mainly populated by $Y_2Ti_2O_7$ nano-oxides with size ranging from 5 nm to 200 nm with mean diameter of about 10 nm and densities of 10^{15} and 10^{14} cm^{-3} for ODS EP450 and ODS Cr16 alloys, respectively. Grains of ODS EP450 steel have a complicated substructure and high dislocation density. The XRD patterns of the all steels given in Fig. 1 show that they have the same ferritic structure of grains with a residual texture. The diffraction line broadening of ODS EP450 sample indicates the presence of residual micro-stresses in it. It values vary from 310 to 430 MPa depending on different crystallographic directions.

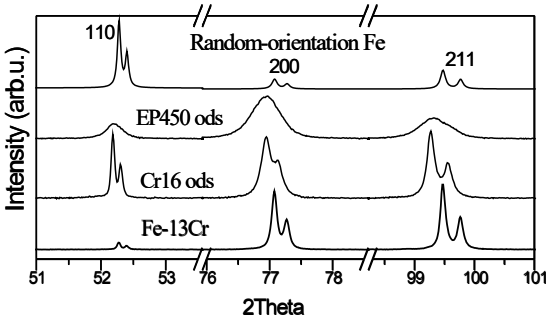


Fig. 1. XRD pattern of ferritic matrix of steels

The TEM standard specimens with a diameter in 3 mm were punched out from polished foils. These specimens after mechanical and electrical polishing were implanted by 30 keV helium ions with dose 2×10^{16} cm^{-2} using ECR source-based set-up at the INP, Nur-Sultan, Kazakhstan. It was sequential helium implantation with various energies of 40, 20, 10 keV to obtain uniform helium concentration profile up to doses 0.2 at% and 1 at%, as shown Fig 2.

Following implantation at room temperature, the samples were annealed in vacuum at temperature of 1073 K ($0.6T_m$) for 30 minutes to increase the bubble size for TEM observation. A layer of TEM planar specimens of about 70 nm has been cut by ion milling from irradiation site to reach a uniform profile area (see

Fig. 2).

All specimens were thinned using two techniques: a FIB to obtain TEM target in cross-section geometry, and a single-jet from un-irradiated site by Tenupol-5 for planar targets.

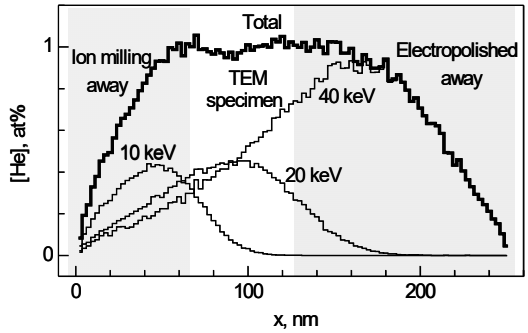


Fig. 2: The simulation profile of uniform helium concentration with implantation dose ratio D(40):D(20):D(10) = 0.25:0.4:1.1 (D=2.10^{16}) in steel calculated by SRIM 2003 [6]

Finally, electron-microscopic examination of specimens was performed using JEM 2100 TEM operating at 200 kV at CHRTEM, NMU, Port Elizabeth, South Africa. In order to observe bubbles, the Fresnel technique in under-focused diffraction condition was used. The specimen thickness was measured using a convergent beam electron diffraction (CBED) technique [7] modified under kinematical conditions for thin specimens. Digital micrograph program has been used to measure the diameter and density of bubbles in the sampling.

Results and Discussion

Fig. 3 shows BF TEM planar micrographs of helium bubbles in the annealed AISI410S and ODS Cr16 steels doped with helium ions with doses 0.2 and 1 at%. As can be seen in Fig 3.a-d, the distribution of helium bubbles in the both samples is almost the same. The helium bubbles are heterogeneously distributed in sizes: small bubbles of the NC zones (no coarsening zones of bubbles) with tiny identical diameters and very high density formed in grain interiors far from dislocations, while the large bubbles of the C zones (coarsening zones of bubbles) only formed close to vacancy volume sources such as grain boundaries (GBs) and dislocations (D). Such a size distribution is known as a bimodal distribution [1, 8].

Despite the difference in the production method, the grains of AISI410S and ODS Cr16 alloys have similar ferritic structure and uncomplicated chemical composition. According to XRD data, residual micros-tresses were not detected in these materials. This is the reason of helium porosity formation with almost the same parameters in AISI410S and ODS Cr16 alloys.

In the absence of diffusion-driving force, such as temperature or stress gradients, the delivery of thermal vacancies to bubbles should be by the Brownian motion. The regions with large bubbles prove the fact that growth of helium bubbles in them is due to diffusion of thermal vacancies from the sources to bubbles. In the regions gradually away from GBs, there is a gradual decrease to zero of the vacancy flux inward the GIs. This clearly can be seen in Fig. 4 where distribution of the bubble diameter and density

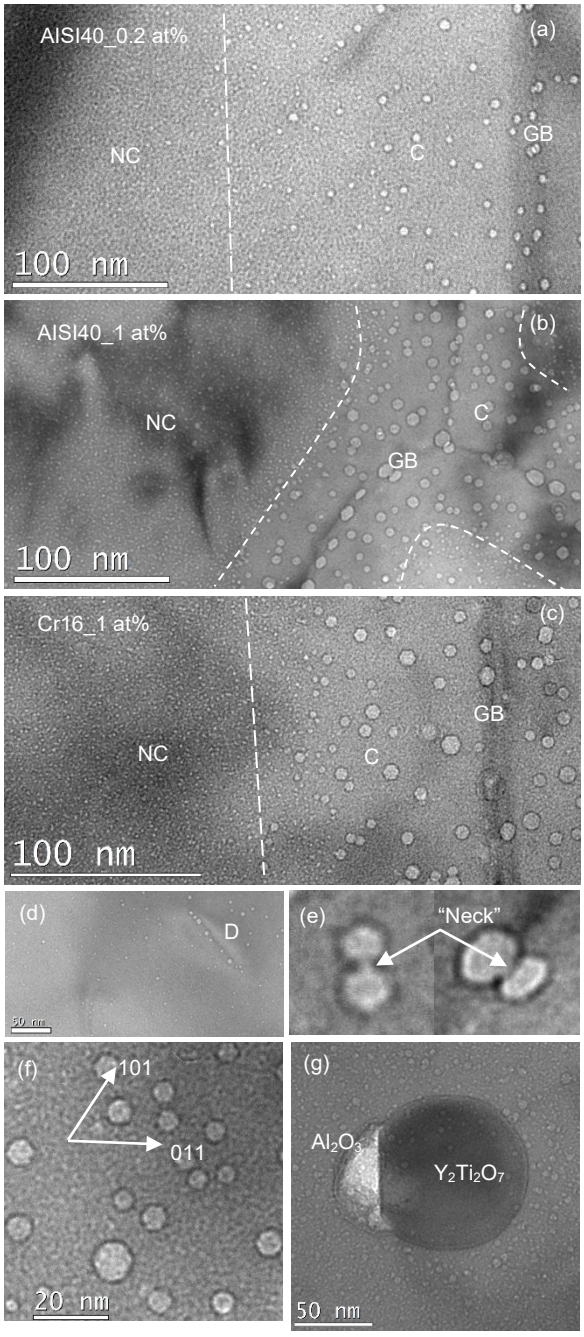


Fig. 3. TEM planar micrographs of microstructure of the AISI410 and ODS Cr16 alloys uniformly implanted with low-energy helium ions up to doses 0.2 at% and 1 at% after annealing at 1073 K for 30 minutes showing distribution of helium bubbles: bubble coarsening zones (C) close to grain boundaries (GBs), and dislocation (D) and no coarsening zones of bubbles (NC) in grain interiors (GIs)

monotonically decrease depending on the distance to GBs. The NC zones in GIs are isolated from the inflow of vacancies there, and volume of bubbles in this zone is probably due to vacancies from other limited sources, for example interstitial dislocation loops, thereby, the growth of bubbles in it does not occur. The total relative volume of small bubbles of the NC zones in GIs is less than volume of large bubbles in the C zones near GBs by 2.5 times (at 0.2at%) and 4 times (at 1at%).

Fig. 3e clearly shows the “neck” of merged bubble pairs, which is the result of bubble migration and coarsening. It clearly shows that the bubble growth near the sources of vacancies is not simple capture of

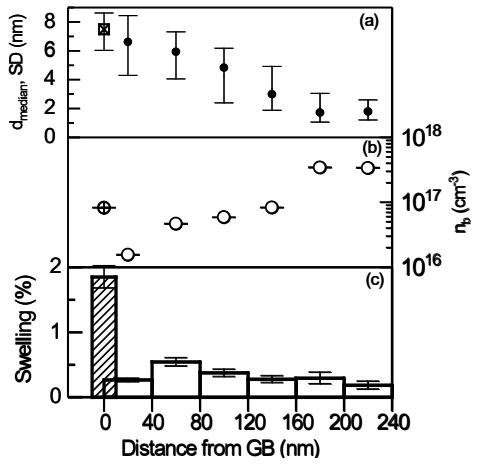


Fig. 4. Distribution of helium porosity parameters in AISI410 uniformly doped with helium ions with dose of 0.2 at% depending on distance from GB: (a) - median diameter d_{median} and standard deviation SD; (b) - volume density of bubbles n_b; (c) - helium swelling

vacancies, but due to bubble migration and coalescence mechanism which was observed in a recent study by in-situ TEM [9]. The increment of bubble volume does not occurs continuously, but in portions, namely at the moment of bubble coarsening as a result of attaching a certain number of vacancies to each merging pair. The large coarsened bubbles with diameter greater 5 nm in size have a visible faceting shape as seen in Fig. 3f. Their thermal equilibrium shape is a truncated octahedron.

Compared with AISI410 and ODS Cr16 alloys, the pattern of helium porosity formation in ODS EP450 steel has a clear difference as seen in Fig. 5. The helium bubbles of coarsening zones C uniformly distribute throughout the entire volume of the grains. The absence of the NC zones regardless of the implantation with helium concentrations of 0.2 or 1 at% indicated the fact that the amount of thermal vacancies from the sources may be sufficient for the bubble growth to occur everywhere in the grain volume. The parallel chains of helium bubbles marking the dislocations that were there and then moved to other positions indicate intensive movement of dislocations during annealing.

It should be noted that the ferritic grains of ODS EP450 steel have substructure separated by low-angle boundaries, probably, which are the powerful sources of vacancies besides GBs, dislocations. This was demonstrated by the observed intensive movement of dislocations. Recall that this alloy is often used in the cold-hardening state. In addition, due to the heterogeneity of chemical composition and the presence of nano-oxides in matrix, the inner micro-stresses with high level can not be completely relaxed even after normalization. Of course, these micro-stresses were detected by XRD measurement (see Fig. 1). Due to the presence of these micro-stresses and an increase in structural defects in ODS EP450 steel, the processes of self-diffusion of interstitial atoms and vacancies as well as the migration and coarsening of bubbles can be accelerated in stress gradients. As a result, it accelerates the growth of helium bubbles leading to the difference in the pattern of helium porosity compared to AISI 410S and ODS Cr16 alloys.

The total relative volume of bubbles in ODS EP450 steel is the same as in the NC zones of AISI410 and ODS Cr16 alloys, however total gas swelling in it is much higher as bubble coarsening occurs everywhere.

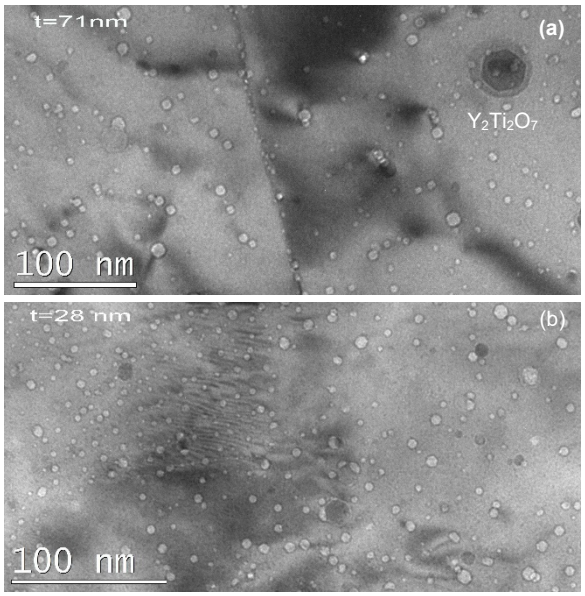


Fig. 5. BF TEM planar micrographs showing helium porosity in the ODS EP450 uniformly implanted with low-energy helium ions up to doses 0.2 at% (a) and 1 at% (b) after annealing at 1073 K for 30 minutes

There are relatively few bubbles that decorate nano-oxides dispersed in the matrix of ODS Cr16 and ODS EP450 alloys (see Fig. 3g and Fig. 5a). However, this does not significant effect on the thermal growth of helium bubbles in GBs as well as on the absence of the growth in GIs. This means that oxides/matrix interfaces do not work as preferred sinks for trapping helium atoms as well as for bubble pinning.

Fig. 6 presents BF TEM cross-section images of distribution of helium bubbles along the depth in ODS Cr16 and ODS EP450 implanted with 30 keV helium ions up to dose 2.10^{16} cm^{-2} and damage dose of 0.3 dpa after annealing at 1073 K for 30 minutes. The curves of (1) and (2) showing dose damage and helium concentration profiles are calculated using SRIM simulation [6].

The pattern of helium porosity formation in ODS Cr16 is given in Fig. 6a. The maximum concentration zone predicted by SRIM is located in the zone NC with dense small bubbles marked by two white dashed lines between about 80 nm to 215 nm. The result clearly shows that the deficit of thermal vacancies in this NC zone prevent the growth of helium bubbles. The growth of helium bubbles occurs only in the zones that are located at a distance of about 80 nm from sample surface and beyond NC zone due to the sources of thermal vacancies emitted by the outer surface and by any GBs, dislocations behind NC zone of matrix, respectively.

Meanwhile, the growth of helium bubbles in ODS EP450 steel, occurs homogeneously along the depth and it increases with increasing damage dose and helium concentration (as given in Fig. 6b). The profiles of helium porosity parameters along depth in ODS Cr16 and ODS EP450 alloys are shown in Fig. 7.

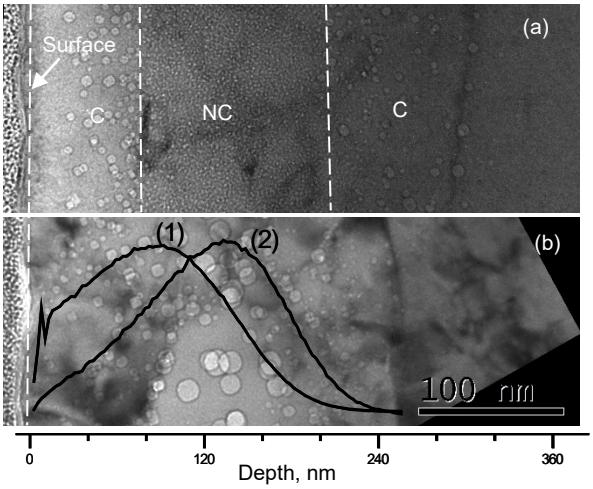


Fig. 6. BF TEM cross-sectional micrographs showing distribution of helium bubbles in ODS Cr16 (a) and ODS EP450 (b) alloys doped with 30 kV helium ions with dose 2.10^{16} cm^{-2} and damage dose of 0.3 dpa after annealing at 1073 K for 30 minutes. The curves of (1) and (2) are radiation damage dose (dpa) and helium concentration (at%) profiles calculated by SRIM, respectively

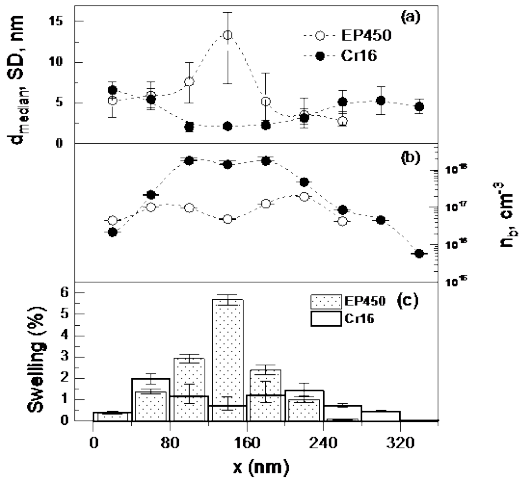


Fig. 7. The profiles of helium porosity parameters in ODS Cr16 and EP450 alloys implanted with 30keV helium ions to dose of 2.10^{16} cm^{-2} and damage dose of 0.3 dpa after annealing at 1073 K for 30 minutes along depth: (a) - median diameter d_{median} and standard deviation SD; (b) - volume density of bubbles n_b; (c) - helium swelling

The conclusions to be drawn from these TEM observations in ODS EP450 steel are following: 1) there was a high sufficient amount of vacancies from another additional sources besides GBs, dislocations, or free surface; 2) the self-diffusion processes were significantly accelerated, which led to the intensive growth of helium porosity as outlined above.

Conclusions

TEM examination of helium porosity in ODS alloys implanted with low-energy helium ions at room temperature and annealed has revealed that:

1. Thermal growth of helium bubbles occurs only nearby the sources of thermal vacancies via mechanism of bubble migration and coalescence.
2. The nano-oxides dispersed in ferritic matrix of ODS alloys do not have significant effect on the overall pattern of helium porosity which is mainly defined by helium bubbles formed nearby sources of vacancies.
3. Permanent residual micro-stresses characteristic for alloys commonly used in cold-hardened state, in particular ODS EP450 steel, cause an increase of gas swelling compared to annealed alloys.

References

1. Ullmaier H., The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials, *Nuclear Fusion*, 1984.
2. Goodhew P. J., Tyler S. K., Helium Bubble Behaviour in b.c.c. Metals Below $0.65T_m$, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 1981: 151-184.
3. Hsiung L.L., Fluss M.J., Tumey SJ., Choi W.B., Serruys Y., Willaime F, Kimura A., Formation Mechanism and the Role of Nanoparticles in Fe-Cr ODS Steels Developed for Radiation Tolerance, *Physical Review B* 2010.
4. Lu C., Lu Z., Xie R., Liu C., Wang L., Microstructure of a 14Cr-ODS ferritic steel before and after helium ion implantation, *Journal of Nuclear Materials* 2014: 366–370.
5. Nikitina A.A., Ageev V.S., Chukanov A.P., Tsvelev V.V., Porezanov N.P., and Kruglov O.A., R&D of ferritic – martensitic steel EP450 ODS for fuel pin clappings of prospective fast reactors, *Journal of Nuclear Materials* 2012: 117–124.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., vol. 1, Pergamon, New York, 1985. *http://www.srim.org/*.
7. B. Fultz and J.M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, *Springer Heidelberg* 2007.
8. Carsughi F., Ullmaier H., Trinkaus H., Kesternich W., Zell V., Helium bubbles in FeNiCr after post-implantation annealing, *Journal of Nuclear Materials* 1994: 336-340.
9. Gao J., Huang H., Liu X., Wang C., Stubbins J.F., Li Y., A special coarsening mechanism for intergranular helium bubbles upon heating: A combined experimental and numerial study. *Scripta Materialia* 2018: 93–97.

TEM BASED VERIFICATION OF A COMPUTATIONAL APPROACH TO STUDYING RELAXATION KINETICS AND DAMAGE ACCUMULATION DUE TO SHI IMPACT IN INSULATORS

Jacques O'Connell[1)], Ruslan Rymzhanov[2)], Vladimir Skuratov[2)]
[1)]*CHRTEM, NMU, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth 6031, South Africa, jacques.oconnell@gmail.com*
[2)]*FLNR, JINR, 6 Joliot-Curie, 141980 Dubna, Moscow Region, Russia, rymzhanov@jinr.ru, skuratov@jinr.ru*

An attempt was made in order to experimentally verify the accuracy of our developed combined Monte Carlo and molecular dynamics approach to describing SHI impacts in insulators. Good agreement was found between simulated structures produced by 167 MeV Xe in single crystal MgO, Al_2O_3 and YAG (representing non-amorphizable and amorphisable insulators) and experimental TEM images of such structures. It was found that the computational approach can successfully reproduce the observed damage morphology both in the bulk and at the irradiated surface for a variety of materials. This suggests that fundamental mechanisms responsible for the material modification is successfully captured by the model. We may therefore use the model to study the relaxation kinetics and attempt to elucidate those material properties which determine the nature of the damage produced by SHI impacts in a given material.

Keywords: Swift Heavy Ions; Transmission Electron Microscopy; Molecular Dynamics; Relaxation Kinetics.

Introduction

A swift heavy ion (SHI, E >1 MeV/amu) loses the largest part of its energy (>95%, 5–50 keV/nm along the ion trajectory) through excitation of the electronic subsystem of the target material [1,2]. Subsequent relaxation of the excited volume occurs at ultrashort spatial (nanometers) and temporal (femto- to pico-second) scales and cannot be described in the framework of usual macroscopic models [3,4] and is impossible to follow experimentally. As a result, unusual kinetics often produce unusual structure and phase transformations which constitute a latent ion track: structure modified material with a diameter of ~1–10 nm and a length of ~10–100 μm along the trajectory of the projectile. The identification of mechanisms governing these kinetics forms a fundamental field of interest in SHI track effects. SHI penetration trough different insulators have shown quite different manifestations of structure transformations [1]: amorphous tracks (e.g. $Y_3Fe_5O_{12}$, α-quartz), defected crystalline tracks (e.g. Mg_2AlO_4, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2) or production of isolated point defects and color centers (e.g. MgO, alkali halides). This motivates research aimed at the understanding of mechanisms of track (and surface hillock) formation in these materials. As with most multiscale physics problems, track formation cannot be traced accurately within a single model posing formidable challenges for the theoretical description and understanding of the underlying physical mechanisms. In order to determine which of the above-mentioned process is the main governing mechanism of track formation, we have chosen three dielectric materials (Al_2O_3, MgO and $Y_3Al_5O_{12}$) with different lattice structures but comparable energy deposited into the lattice. It has been shown that SHI irradiation of these targets leads to quite different damage structures, despite the fact that the initial damaged regions have similar sizes and structures.

Currently no experimental technique exists with both the spatial and temporal resolution required to study the relaxation kinetics of single SHI tracks. One possibility however is to use a molecular dynamics (MD) based approach to study the transient behavior of a system during relaxation. However, the behavior of such a system is highly dependent on the chosen potential, simulation parameters and initial energy distribution. In this work we used a combination of TEM image simulation (using the resultant MD cell as object) and experimental TEM micrographs in order to verify the accuracy of the model in reproducing the observable final relaxed state. Once such correspondence is achieved, it is reasonable to use the model to study the relaxation kinetics.

Experimental

We compared the responses of single crystalline α-Al_2O_3, MgO and $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) specimens to irradiation with 167 MeV Xe ions at 300 K.

Irradiations were performed at fluences ranging from 10^{10} to 10^{12} cm^{-2} at the IC-100 cyclotron at FLNR JINR (Dubna, Russia). In order to avoid track overlap, the average ion flux was limited to ~10^9 $cm^{-2}s^{-1}$. Ion beam homogeneity better than 5% at the surface of the irradiated specimen was achieved using beam scanning in horizontal and vertical directions.

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies were carried out at the Centre for HRTEM at Nelson Mandela University (Port Elizabeth, South Africa). TEM lamellae were extracted using an FEI Helios Nanolab 650 FIB. In order to observe surface hillocks, the irradiated surface was coated with amorphous carbon to a thickness of 0.5 μm using electron beam assisted carbon deposition in the FIB in order to preserve surface hillocks and provide protection from the 30 kV Ga beam which was used for further carbon deposition (up to 2 μm) and lamellae extraction. Standard FIB procedures were used for plan view specimens and the lamellae were extracted within 1 μm of the irradiated surface. Final thinning was performed at 5 kV Ga beam energy with an additional cleaning step using 2 kV Ga. Samples were imaged using a C_s corrected JEOL ARM-200F TEM operating at 200 kV.

Simulation

A hybrid simulation approach used in this work consists of two models: Monte Carlo simulation (MC code TREKIS [5, 6] of the electron kinetics, and Molecular Dynamics model of atomic dynamics. TREKIS describes the temporal evolution of excited electrons generated by a SHI as well as the interaction of primary and secondary electrons with the target lattice in an ion track. The resulting distribution of energy transferred to the ionic subsystem of the target is inserted into classical MD code LAMMPS [7] which is used to simulate lattice energy relaxation and further structure transformations in the vicinity of the ion trajectory. No a-posteriori fitting parameters are used in the model. For S/TEM image simulation the freely available MuSTEM [8] code was employed.

Results

Despite comparable energy deposition into the lattice (especially for radii >1 nm), the passage of 167 MeV Xe produced notably different damaged structures in the investigated oxides. Figure 1 shows the simulation results for track formation in MgO, Al_2O_3 and YAG with experimental TEM insets (bottom right) for Al_2O_3 and YAG as well as simulated TEM images with comparable observation conditions as the experimental images. MgO showed no experimentally observable track which is consistent with simulation results. This is due to only a few isolated point defects remaining after relaxation. For Al_2O_3, only a slight reduction in contrast is observed at the imaging conditions used but the effect is visible in both the simulated and experimental images near the center. In this case the remaining damage is similar in nature to that of MgO but at significantly higher concentration. In the case of YAG, the simulated and experimental ABF STEM images have almost perfect correspondence apart from the relatively larger track observed experimentally. Despite this size discrepancy however, the general structure of the amorphous track is accurately reproduced by simulation: an almost perfectly circular region of amorphous material with a relatively sharp boundary with no intermediate phase around the edge. It should be noted that the simulation cells had thickness of 14.5 nm, 19.4 nm and 16 nm for MgO, Al_2O_3 and YAG respectively while the experimental images were acquired over regions of about 30-40 nm as measured by EFTEM thickness maps. The discrepancy in size is due to the computational requirements for larger simulation cells and the difficulty of producing extremely thin TEM foils of good quality.

Figure 2 shows simulation results of a 167 MeV Xe ion impacting the surface of a YAG crystal (top) representing an amorphizable insulator and an MgO crystal (bottom) representing a non-amorphizable insulator. An experimental TEM micrograph (thermally colored to improve contrast) is inset for both systems at the same scale. It is clear that the simulation accurately reproduces the final size and structure of the surface hillock in both cases. In the case of YAG, the hillock is amorphous and exhibits a mound-like structure. In contrast, the hillock in MgO has a more spherical shape and is both crystalline and epitaxial to the bulk crystal.

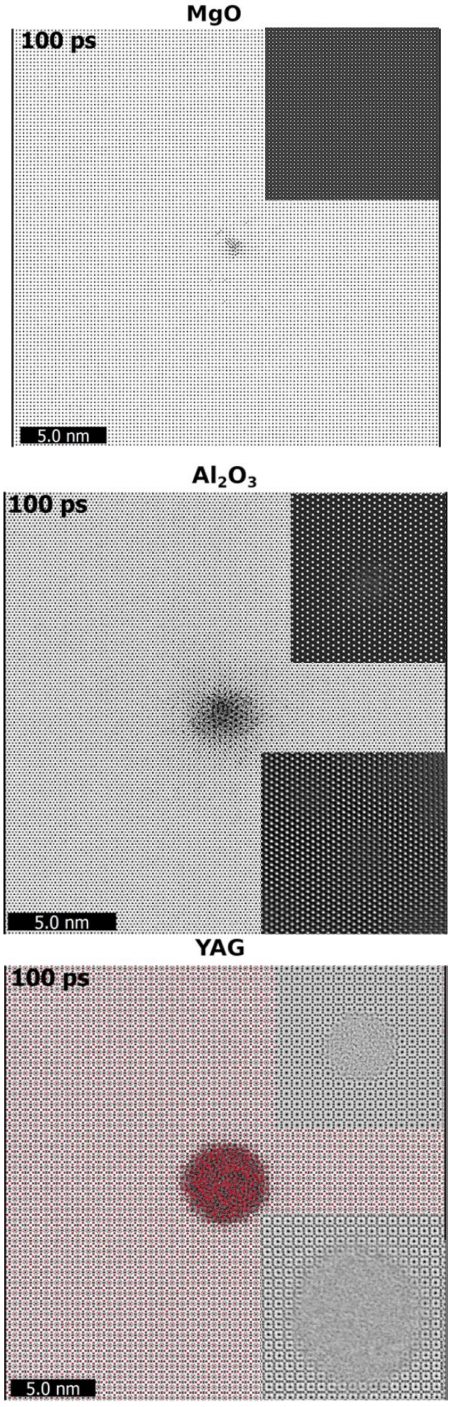
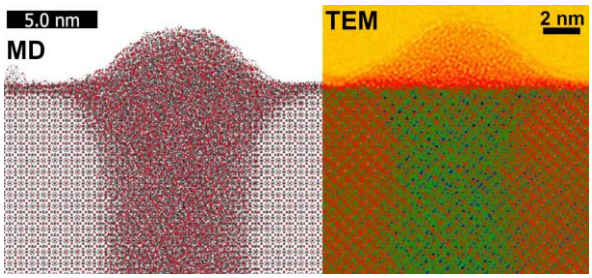


Fig. 1. Snapshots of modeled 167 MeV Xe tracks in three materials at 100 fs after ion passage with the experimental (bottom right) and simulated (top right) TEM images as insets. The scales of MD images and TEM insets are the same

These results suggest that the employed interatomic potentials as well as initial energy distribution due to SHI passage reasonably accurately reproduce the relaxed structures observable by TEM. Based on this observation, it is reasonable to consider the relaxation kinetics within the MD simulation as representative of the actual system. Full interrogation

of the dynamic processes and relaxation kinetics is beyond the scope of this paper and will be reported at a later stage.



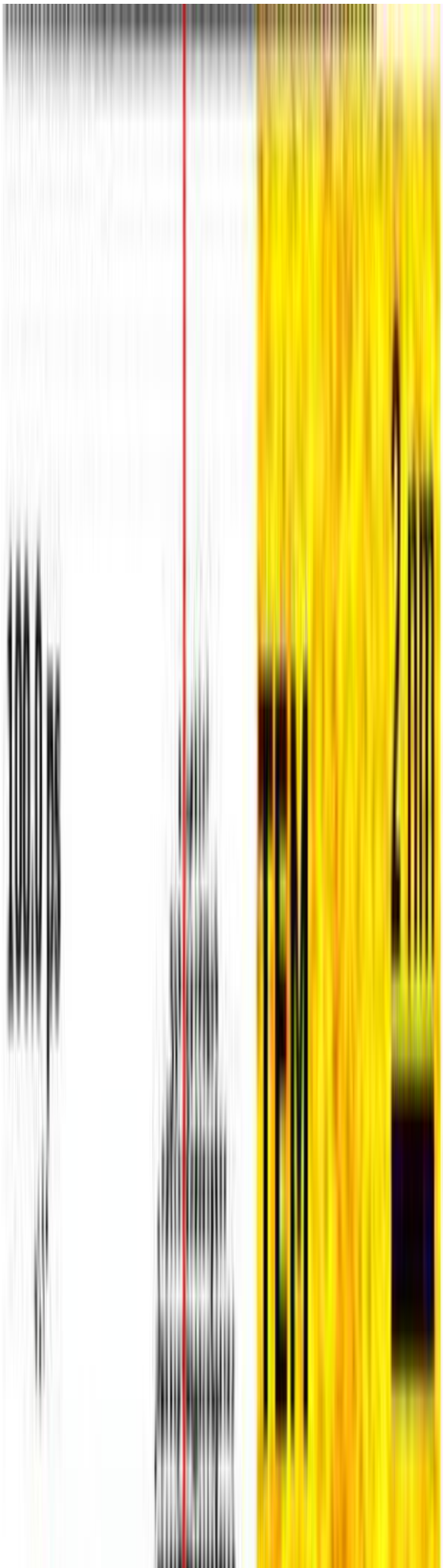


Fig. 2. Snapshots of modeled 167 MeV Xe tracks at the surface of amorphizable (YAG) and non-amorphizable (MgO) insulators during mass ejection and after relaxation. The thermal colored TEM micrograph insets are at the same scale as that of the simulation cell

Conclusions

It was found that our combined MC/MD theoretical approach could sufficiently reproduce the observed structures formed in due to 167 MeV Xe impact in MgO, Al_2O_3 and YAG representing non-amorphizable and amorphizable insulators. Good agreement was found between the structures produced by simulation in the bulk and on the irradiated surface with those observed experimentally. This suggests that the model effectively reproduces the most important aspects of the relaxation process and could be used to interrogate the material parameters responsible for determining the material response to excitation by a SHI.

References

1. Komarov F.F. *Physics-Uspekhi* 2017; (60): 435–471.
2. Martynenko Y.V, Yavlinskii Y.N. *Sov. At. Energy* 1987; (62): 93–97.
3. Toulemonde M., Dufour C., Meftah A., Paumier E. *Nucl. Inst. Meth. B* 2000; (903–912): 166–167.
4. Duffy D.M., Daraszewicz S.L., Mulroue J. *Nucl. Inst. Meth. B* 2012; (277): 21–27.
5. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov, A.E. J. Phys. D. Appl. Phys. 2015; (48) 355303.
6. Rymzhanov, R.A., Medvedev, N.A., Volkov A.E. *Nucl. Inst. Meth. B* 2016; (388): 41–52.
7. Plimpton S. Comput. Phys. 1995; (117): 1–19.
8. Allen L.J., D'Alfonso A.J., Findlay S.D. Ultramicroscopy 2015; (151): 11-22.

STUDY OF PROPERTIES OF IRRADIATED BeO CERAMIC

A.E. Ryskulov[1)], S.B. Kislitsin[2)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan, ryskulov_nbd@mail.ru*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan, skislitsin@mail.ru*

The paper presents study results of structural and optical changes in heavy ion irradiated BeO ceramics. Irradiation was carried out on DC-60 heavy ion accelerator using Ni^{12+} ions with an energy of 100 MeV with irradiation fluence of 10^{13}-10^{14} ions/cm^2. It has been determined that change in magnitude of atom displacements from lattice sites is exponential, which is conditioned by defect overlap regions occurrence at fluence of 10^{14} ions/cm^2, followed by formation of a large number of migrating defects in structure, leading to crystal structure distortion and deformation due to chemical bonds rupture. In case of defect overlap areas generation, characteristic for irradiation fluences of 5×10^{13} - 10^{14} ions/cm^2, amorphous-like inclusions formation of more than 5% was observed, that leads to thermal conductivity decrease by 15-20%.

Keywords: radiation defects; swelling; blisters; ceramics; structural materials.

Introduction

Therefore, studies related to processes of defect formation and radiation resistance are of not only scientific, but also practical interest in predicting behavior of ceramics under irradiation, which will allow us to estimate applicability domain and service life of structural materials for the new IV-th generation of nuclear reactors [1-3]. The main sources, that form defects in construction materials of nuclear reactors during operation, are neutron radiation and uranium fission fragments with an energy of 100-150 MeV. Studies on radiation resistance of beryllium and its oxide to neutron radiation originate in the middle sixties of the XX century [4-6]. At the same time, most data on radiation resistance cannot be compared with each other due to variety of sample types (single crystals, polycrystals, samples with different impurities), which is related to obtaining methods as well as to difference in operating parameters of nuclear reactors.

As a result of the studies performed, it was established that at high radiation doses (10^{13}-10^{21} neutrons/cm^2), the main defects in the structure are changes in grain sizes as well as crystallites crushing and formation of amorphous-like inclusions. At the same time, changes in structural properties are usually conditioned by energy transfer from incident particles to crystal lattice atoms, followed by formation of primary knocked-on atoms and cascades of secondary defects (in case of uranium fission fragments interaction) and defects accumulation due to nuclear reactions with following impurity inclusion formation as a result of interaction with neutrons [5-7]. One of the ways to estimate neutron irradiation effect on structural properties was proposed by Wigner, which consist in estimation of atom displacements from lattice sites. According to the theoretical model, which was later confirmed experimentally, atoms displaced from lattice sites can lead to formation of cascades of primary knocked-on atoms if their energy exceeds the binding energy, that has a significant effect on change in physical dimensions and conductivity of nuclear structural materials.

The paper presents study results for heavy ion irradiation of ceramic materials based on beryllium oxide. Choice of Ni^{12+} ions with an energy of 100 MeV allows you to simulate the impact of radiation on near-surface layer depth of more than 10-12 μm and radiation defects creation, that is comparable to the neutron effect on material.

Experimental part

BeO based ceramics with the thickness of 15 μm and area of 5×5 mm was selected as original samples. Berlox® brand samples were purchased from American Beryllia Inc., USA. Chemical purity is 99.999%.

Irradiation was carried out on DC-60 heavy ion accelerator (Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan) by Ni^{12+} ions with an energy of 100 MeV, irradiation fluence was 10^{17}-10^{18} ions/m^2, which corresponds to formation of defects overlap regions during ions interaction with the crystal structure. The beam current when irradiated with 100 MeV Ni^{12+} ions is 100 μA, and water cooling of the target substrate is used. Vacuum in chamber during irradiation was 5×10^{-5} Torr. Samples in vacuum chamber are attached to electrically insulated cooled target holder. Measurement of target charge allows us to control irradiation fluence gained by the target. Magnetic system for suppressing secondary electron emission has been installed in the chamber in front of the target to improve measurement accuracy. The system is an iron demountable frame, measuring 10×10 cm, that serves as an external magnetic conductor with a counter-oriented set of permanent magnets installed in it. A scanning system is used for uniform distribution of the ion flux. This system is based on magnetic principle of the ion beam deflection horizontally and vertically with a frequency of (85 - 300) Hz. The frequencies for vertical and horizontal deviations are different, which allows you to form a grid on the target (Lissajous figures) for the purpose of uniform irradiation of the target. Current measurement on the target is performed using an ORTEC 439 digital current integrator, working in combination with an ORTEC 994 counter. Study of the dynamics of changes in structural properties and basic crystallographic characteristics before and after irradiation was conducted by X-ray diffraction analysis on D8 ADVANCE ECO diffractometer (Bruker, Germany) using CuK_α radiation. Bruker AXS DIFFRAC.EVA v.4.2 software and the ICDD PDF-2 international database were used to identify phases and study the crystal structure.

Results and discussion

As can be seen from the presented data, the initial sample surface is characterized by a low degree roughness (no more than 3-10 nm), which is caused by technological processes of samples manufacturing. For irradiated samples a change in surface relief is

observed with formation of porous inclusions, the average size of which is from 50 to 100 nm, and increase in roughness degree up to 50-100 nm. At the same time, at large irradiation fluences cleavages and height differences are observed on the studied samples surface, presence of which may be conditioned by near-surface layer peeling as a result of amorphization and stress concentration increase in the structure under irradiation.

The X-ray analysis method was used to estimate irradiation influence on structural properties and concentration of distortions and deformations in the crystal lattice. Dynamics of changes in X-ray diffraction patterns before and after irradiation is shown in Figure 1.

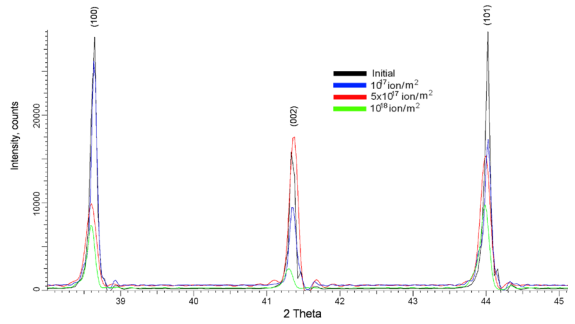


Fig. 1. Dynamics of changes in main diffraction maxima as a result of irradiation

The irradiated samples show a sharp change in shape and intensity of diffraction maxima, which indicates appearance of additional microstresses and defects in the structure as a result of irradiation. At the same time, for samples irradiated with fluence of 10^{18} ions/m^2 a sharp decrease in diffraction maxima intensity is observed as well as amorphous inclusions formation in the structure, which confirms the data of optical measurements of degradation of the structure. At that, the largest amorphous halo formation is observed along the textural direction (101), which may be caused by more active defects migration along this textural direction and low radiation resistance of ceramics in this texture plane. According to the presented diffraction patterns, as irradiation fluence increases a change in shape and width of the diffraction lines is observed, which is conditioned by a change in concentration of distortions and deformations of the structure. A sharp increase in the distortions and deformations of the crystal lattice leads to a change in the interplanar distances and a shift of the diffraction maxima to the region of small angles. The change in interplanar distances and lattice parameters is due to migration and penetration of initially knocked-on atoms from lattice sites into the interstitial sites, as well as an increase in concentration of defects and local regions of disorder as a result of arising of overlapping regions of cascade defects. In case of heavy ion irradiation with an energy about 100 MeV an enormous amount of energy is transferred into the crystal structure, and "injection" intensity of the energy into the electronic subsystem is 100–1000 times greater than into the nuclear one. It should be noted that only a part of kinetic energy of incident particles and primary knocked-on atoms is dissipated in the form of displaced atoms potential energy. Most of the energy is stored as excitation energy and is transformed into thermal energy. As a result, a shock wave appears in the structure, which carries out a part of interstitial atoms from cascade region, forming reduced atomic density areas with generation of zones of disorder or amorphous inclusions.

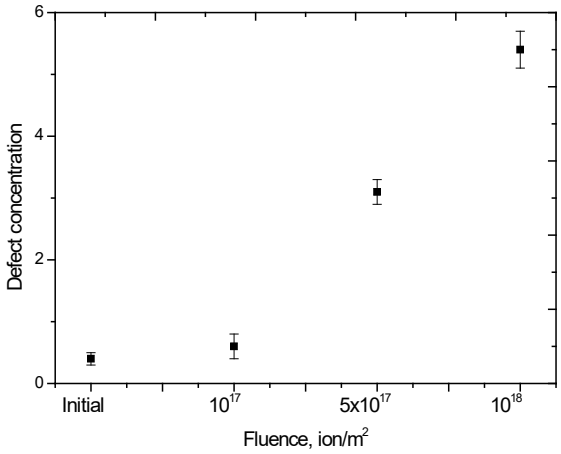


Fig. 2. Dependence graph of defect concentration in the structure on irradiation fluence

As it is seen from the presented data, with small irradiation fluences, in which single point defects formation is typical, most of which recombine, defect concentration in the structure is insignificant. For large fluences, which are characterized by defect cascades formation, leading to formation of thermal bursts overlapping regions, an increase in defect concentration is observed in the structure. Concentration increase is conditioned by amorphization processes, displacement of atoms from crystal lattice sites, distortions and deformations increase in the crystal structure. The method of measuring magnitude of root-mean-square atom displacements from lattice sites was applied for estimation distortions and deformations of the crystal structure resulting from external influences.

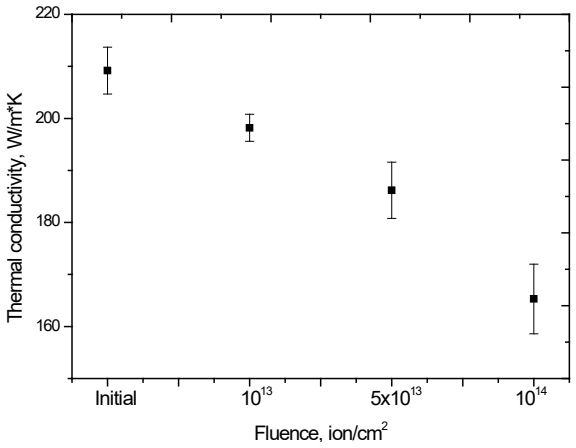


Fig. 3. Dependence graph of change in the thermal conductivity coefficient on irradiation fluence

Drop in thermal conductivity may be caused by changes in the ceramics density and perfection degree of the structure, change dynamics of which is presented in Figure 3. According to the data obtained, an increase in atom displacements from lattice sites as well as porous inclusions formation in the structure, leads to a sharp decrease in density and crystallinity degree

of the ceramics, that indicates amorphous-like inclusions appearance in the structure. Amorphous-like inclusions formation leads to crystal structure deformation and distortion, which has a significant impact on heat-conducting and insulating characteristics of the ceramics. In turn, decrease in the value of thermal conductivity can lead to performance degradation of nuclear reactor because of reduction in heat exchange and conducting characteristics.

Conclusions

In the course of the conducted research, the dependences of defect formation processes and radiation resistance of BeO ceramics on the fluence of heavy Ni12+ ions irradiation with an energy of 100 MeV were established.

According to X-ray structural analysis, atomic force microscopy and scanning electron microscopy it has been established that an increase in concentration of distortions and displacements of atoms from lattice sites is typical in case of defect overlap regions formation at irradiation fluences of 5x1017 ions/m2 and above. At these irradiation fluences the processes of formation and accumulation of defects and vacancies prevail over the processes of spontaneous recombination. As a result, it was established that decrease in optical properties and deterioration of heat-conducting characteristics are caused by defect concentration increase under irradiation in the structure, with subsequent occurence of regions of disorder in near-surface layer and formation of hillocks.

References

1. Kozlovskiy A., et al. Dynamics of changes in structural properties of AlN ceramics after Xe+ 22 ion irradiation. Vacuum 2018; 155: 412-422.
2. Kozlovskiy A., et al. Investigation of the influence of irradiation with Fe+ 7 ions on structural properties of AlN ceramics. *Materials Research Express* 2018; 5(6): 065502.
3. Gladkikh T., et al. Changes in optical and structural properties of AlN after irradiation with C2+ ions of 40 keV. *Vacuum* 2019; 161: 103-110.
4. Kozlovskiy A. Influence of irradiation temperature on properties change of AlN ceramics. *Vacuum* 2018; 158: 93-100.
5. Dukenbayev K., et al. Investigation of radiation resistance of AlN ceramics. *Vacuum* 2019; 159: 144-151.
6. Ryskulov, A. E., et al. The effect of Ni12+ heavy ion irradiation on the optical and structural properties of BeO ceramics. *Ceramics International* 2019.
7. Trukhanov A.V., et al. Control of structural parameters and thermal conductivity of BeO ceramics using heavy ion irradiation and post-radiation annealing. *Ceramics International* 2019.

THE EFFECT OF SWIFT HEAVY ION IRRADIATION ON THE MICROSTRUCTURES OF YAP, YAG AND YIG

Arno Janse van Vuuren[1)], Vladimir Skuratov[2)], Jacques O'Connell[1)], Maxim Saifulin[2)], Gul'nara Aralbayeva[3)], Alma Dualetbekova[3)], Maxim Zdorovets[4)]
[1)]*Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South Africa, arnojvv@gmail.com, jacques.oconnell@gmail.com*
[2)]*Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru*
[3)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*
[4)]*Astana Branch of Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan*

The radiation stability of yttrium-based oxides as important ingredients of oxide dispersion strengthened alloys is a subject of extensive study. Oxide particles containing yttrium have been shown to be very stable at elevated temperatures. Of particular interest to investigations in this field is the radiation damage induced by swift heavy ion (SHI), which serves to simulate fission fragment impact. The aim of this investigation is to assess the effects of SHI irradiation on the microstructure of single crystalline YAP (Y-Al-Perovskite, $YAlO_3$), YAG (Y-Al-Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) and YIG (Y-Fe-Garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$). The samples used in this investigation were irradiated with Ar, Bi, Kr and Xe ions with energies ranging from 46 MeV to 2.6 GeV to fluences in the range of 10^{10} - 10^{14} cm^{-2}. A subset of these samples was irradiated at temperatures ranging from LNT to 700 °C. The overall intention of these experiments was to determine the threshold stopping power for latent track formation and the influence of increasing stopping power and irradiation temperature on track morphology, employing Transmission Electron Microscopy techniques. Since these materials are similar in elemental composition but differ in crystal structure, the differences in microstructure of latent tracks is very informative when considered within the framework of the thermal spike model.

Keywords: electron microscopy; swift heavy ions; inelastic thermal spike; YAP; YAG; YIG.

Introduction

ODS steels are novel material consisting of a steel matrix with oxide particles dispersed throughput the material. The oxide particles in ODS steels may consist of various oxides such as: Al_2O_3, ThO_2, SiO_2, TiO_2, etc [1]. However, oxide particles containing Yttrium (Y_2O_3, $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Al_4O_9$, $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$) have been shown to be more stable than other oxides at elevated temperatures [2]. ODS steels are expected to have superior radiation resistance, superior strength (including at elevated temperatures) and good creep resistance due to dislocation pinning [3]. However, there is still uncertainty concerning the overall irradiation performance of ODS steels, specifically the effect of radiation on the oxide particles. Understanding the effects of radiation on the microstructure, which affect the mechanical properties of the particles and therefore also the overall properties of the steel is very important. If the properties and behaviour of the oxide particles are well understood the selection of the most stable oxide can be made with greater confidence than is currently possible. It is envisioned that ODS steels will be used in both fission and fusion reactors in future as structural materials in the reactor core [4,5]. These materials will be subject to large irradiation doses of different types, such as fission fragments, neutrons, electrons, protons, γ-rays, X-rays etc.

The focus of this investigation is on three yttrium-based oxides namely: YAP (yttrium aluminium perovskite, $YAlO_3$), YAG (yttrium aluminium garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) and YIG (*yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$*).

The accurate measurement of latent track parameters, in these materials, such as microstructural changes, diameter and depth using TEM techniques allows for the calculation of parameters such as the threshold electronic stopping power S_{et} for latent track formation to a high degree of accuracy. The experimentally obtained results are compared to what is predicted by the inelastic thermal spike model of *Toulemonde et al.* [6] and the analytical thermal spike model of *Szenes* [7]. The aim being the improvement of the current models, whilst gaining knowledge on the radiation performance of said materials.

Experimental

Bulk single crystalline $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ crystals were irradiated with Ar, Kr, Xe, and Bi ions with energies ranging from 46 MeV to 2.6 GeV to fluences in the range of 10^{10} - 10^{14} cm^{-2} close to room temperature. In some cases, an Al foil "degrader" is used to alter the stopping power of the incident ion. A subset of these samples was irradiated at temperatures ranging from LNT to 700 °C. Irradiation was conducted at the FLNR, JINR in Dubna, Russia with the IC-100 cyclotron and the DC-60 cyclotron at the IRC in Astana, Kazakhstan. TEM lamellas were prepared using a FEI Helios Nanolab FIB. Specimens were analysed with either a JEOL JEM 2100 LaB_6 or a JEOL ARM200F TEMs operated at 200 kV.

Results and Discussion

Transmission electron microscope (TEM) analysis of cross-sectional and planar YIG, YAG and YAP samples revealed the presence of latent ion tracks due to swift heavy ion irradiation. The appearance of the tracks in YAP and YAG/YIG differs to some degree, which suggests a difference in the nature of the tracks in these crystals. High angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscope (STEM) micrographs of planar sanples show that latent tracks in YIG (Fig 1.) and YAG (Fig. 2) are similar in size, but noticeably smaller in YAP (Fig. 3) In general it can be said that track diameters are largest in YIG and smallest in YAP at the same stopping powers with tracks in YAG closer in size to those in YIG as revealed by the measurements of track radii from a

number of different ions (stopping powers) as shown in Figure 4.

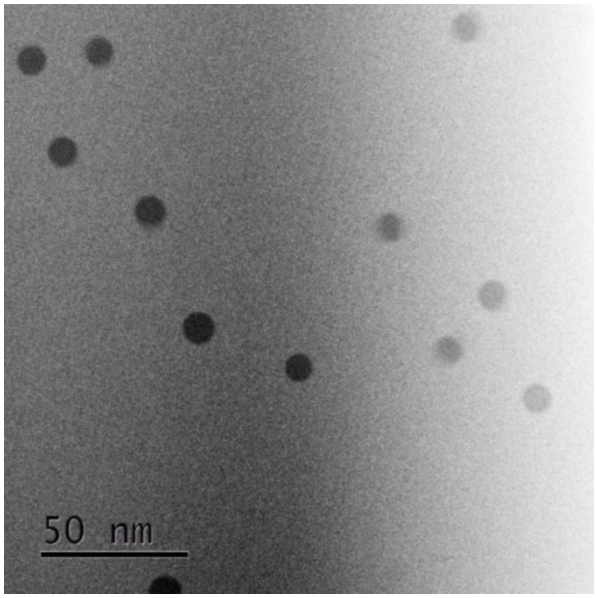


Fig. 1. High angle annular dark field STEM micrograph of YIG irradiated with 167 MeV Xe to a fluence of 5×10^{10} cm^{-2}

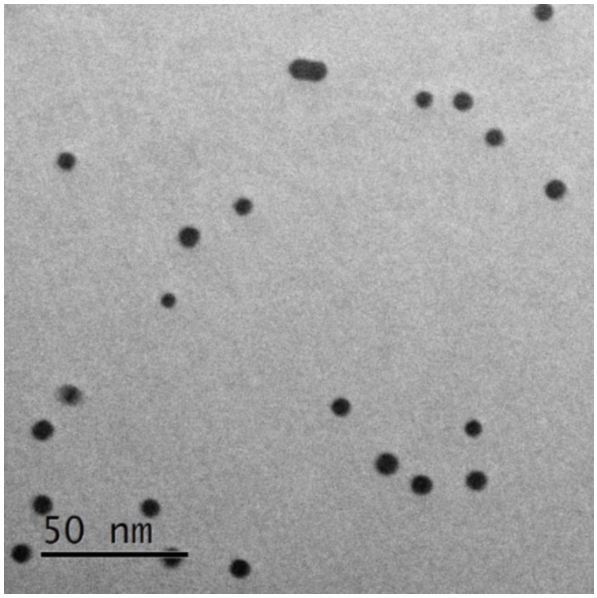


Fig. 2. High angle annular dark field STEM micrograph of YAG irradiated with 167 MeV Xe to a fluence of 5×10^{10} cm^{-2}

A significant number of track radii were measured at each data point. Some data points clearly have much larger errors in both the actual stopping power and track radius. This uncertainty is a direct result of using an Al foil as a stopping power degrader which introduces a larger energy spread and consequently a larger variation in track radii. The overall trend in track radii however is reasonably clear and clearly shows a difference in tracks sizes in the different materials.

The results of this investigation have shown some clear evidence that the complexity of the crystal structure plays a significant role in the recrystallisation

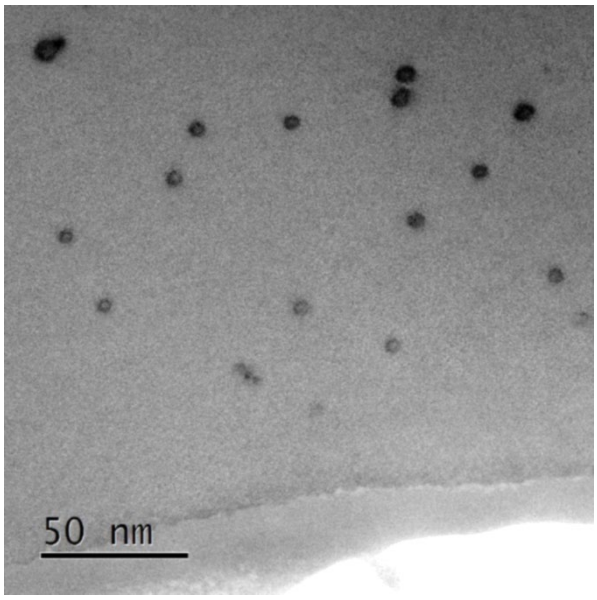


Fig. 3. High angle annular dark field STEM micrograph of YAP irradiated with 167 MeV Xe to a fluence of 5×10^{10} cm^{-2}

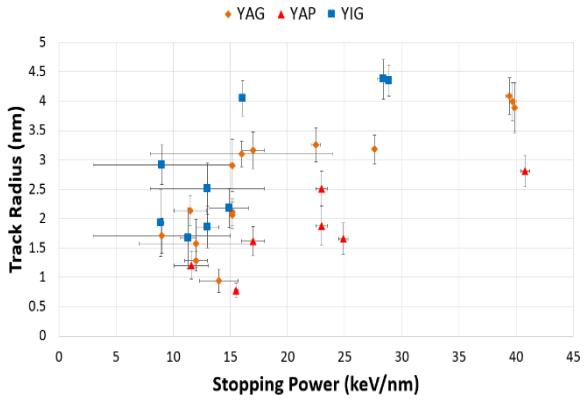


Fig. 4. Track radii vs. stopping power for YIG, YAG and YAP

behaviour of the specific crystal. The role of crystal complexity on the ability of a material to anneal out defects or recrystallise has been observed before in other materials [8, 9]. YIG and YAG have a body centred cubic crystal structures with the unit cell containing 160 atoms whereas YAP has a much less complex orthorhombic crystal structure [10, 11, 12]. YIG has a lattice parameter a = 12.37 Å and YAG a slightly smaller one at a = 11.95 Å. To overwhelm this ability of YAP, which is less complex, to recrystalise at a faster rate more energy must be added to the electron/lattice subsystems to induce a larger amount of remaining disorder. The results from this investigation shows a much smaller rate of diameter increase with stopping power when compared with other results for YAG and prediction of the thermal spike model [13, 14].

The results from the samples irradiated at different temperatures show that there is only a significant increase in track diameter at 1000 K for YAP, YAG and YIG. At 80 K and 300 K the increase in temperature required to reach the melting temperature is similar. At 1000 K the required increase is much smaller and therefore easier to attain. The relative increase in track

size, with temperature, in all three materials is similar. Simulation with the thermal spike software shows the same trend as the experimental results. The thermal conductivities of YAP and YAG are very similar at higher temperatures, however the track diameters do not differ significantly, even though the stopping power in YAP is greater than that in YAG. This suggests that the thermal conductivity is not the main parameter determining the latent track size, at least at 1000 K. If the difference between experimental and iTS calculated values for YAG and YAP is due to some recrystallisation processes which occur in the quenched molten phase within the incident ion path, it can be concluded that YAP is more inclined to damage recrystallisation than YAG, thus the smaller track sizes at identical stopping powers. This result leans the argument towards the idea that crystal complexity or rather the, material specific, rate of recrystallisation plays a role in the resulting track diameter.

Conclusions

The results of this investigation have shown that amorphous latent ion tracks form YIG, YAG and YAP at stopping powers in the range from 11 to 41 keV/nm. Track diameters also increase with increasing stopping power and fit well with results from literature where available. YAP also consistently has latent ion tracks smaller in size than those in YAG and YIG at similar stopping powers. The results from samples irradiated at different temperatures suggest that approximately 10 keV/nm more energy is required to produce tracks, in YAP, that are similar in size to those in YAG and YIG.

There is clear indication from the results of this investigation that thermal conductivity plays a role in determining the tracks sizes in these materials. However, at the same time the results indicate that the complexity of the crystal structure seems to also play a significant role. At elevated temperatures (1000 K) the thermal conductivities of YAP and YAG become near identical, however the disparity in track sizes at identical stopping powers remains. YAG having a more complex unit cell presents larger tracks, whereas YAP with a much simpler unit cell presents significantly smaller tracks.

In terms of the use of these materials in ODS steels it is possible that structural modification such as, amorphization, dissolution and dispersion of the oxide particles may lead to detrimental stress accumulation in the metal matrix of ODS steels. The structural modification of the oxide particles in ODS steel may in turn lead to deterioration in the overall physical properties of the steel. It is therefore important to understand and predict the possible changes in these particles and to select the best oxide material based on experimental results. The results of this investigation also add valuable knowledge to the still developing field of latent ion track modelling in materials.

References

1. Ibrahim I.A., et al. Particulate reinforced metal matrix composites - a review. *J. Mater. Sci.* 1991; 26: 1137.
2. Ramar A., et al. On the lattice coherency of oxide particles dispersed in EUROFER97. *J. Nucl. Mater.* 2009; 386: 515.
3. Bartsch M. et al., Dislocation dynamics in the oxide dispersion strengthened alloy INCOLOY MA956. *Mater. Sci. and Engineering A* 1999; 272:152.
4. Tavassoli A.-A.F. Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review. *J. Nucl. Mater.* 2003; 302: 73.
5. Ukai S., Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. *J. Nucl. Mater.* 2002; 307–311: 749.
6. Szenes G., et al. Tracks induced by swift heavy ions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 2002; 65: 045206.
7. Toulemonde M., et al. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2000; 166-167: 903.
8. Park S., et al., Response of Gd2Ti2O7 and La2Ti2O7 to swift-heavy ion irradiation and annealing. *Acta Materialia* 2015; 93:1.
9. Rymzhanov R.A., et al. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation. *Sci. Rep.* 2019; 9: 3837
10. Kostić Z.Ž., et al., Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Mater. Res. Bulletin* 2015; 63: 80.
11. Hess N.J., et al. Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds. *J. Mater. Sci.* 1994; 29: 1873.
12. Kuklja M.M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study. *J. Phys.: Condens. Matter* 2000; 12: 2953.
13. Rodriguez M.D., et al. SAXS and TEM investigation of ion tracks in neodymium-doped yttrium aluminium garnet. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 2014; 326: 150.
14. Meftah A., et al. Thermal Spike Description of the Damage Creation in Y3Al5O12 Induced by Swift Heavy Ions. *Mater. Sci. Forum.* 1997; 248-249: 53.

ВЛИЯНИЕ ФЛЮЕНСА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НРНТ АЛМАЗОВ

И.И. Азарко[1)], И.А. Карпович[1)], О.В. Игнатенко[2)], А.В. Коновалова[2)], С.Б. Ластовский[2)], В.А. Комар[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, azarko@bsu.by
[2)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь,*
ignatenko@physics.by, konovalovaalex@gmail.com

Изучено влияние величины флюенса ускоренных электронов с энергией 6 МэВ на парамагнитные свойства кристаллов алмаза, синтезированных методом НРНТ в системах Fe-Ni–C и Fe-Al-C при температуре 1600 ˚C и давлении 5 ГПа в течение 85 часов. Установлено, что для алмазов типа Ib характерно резкое увеличение интенсивности сигнала С-дефекта при флюенсе $3\cdot10^{18}$ эл/см^2, а также изменение мощности насыщения для центральной компоненты сигнала. Для облученных образцов типа Ia регистрировалась лишь центральная компонента сигнала ЭПР с g=2.0024, интенсивность которой увеличивается с ростом флюенса ускоренных электронов, что может быть связано с генерацией радиационных дефектов.

Ключевые слова: синтетические алмазы; парамагнитные дефекты; облучение ускоренными электронами.

EFFECT OF FLUENCE OF ACCELERATED ELECTRONS ON PARAMAGNETIC PROPERTIES OF NRNT DIAMONDS

Igor Azarko[1)], Igor Karpovich[1)], Oleg Ignatenko[2)], Alexandra Konovalova[2)],
Stanislav Lastovsky[2)], Valery Komar[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, azarko@bsu.by*
[2)] *SSPA «Scientific and Practical Material Research Center»,*
19 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ignatenko@physics.by, konovalovaalex@gmail.com

The diamond single crystals (10 samples) synthesized by the method of high pressures and high temperatures in the region of the thermodynamic stability of diamond (temperature 1600 °C and pressure 5 GPa) by gradual recrystallization of carbon dissolved in the molten metal were investigated. Diamonds were synthesized for 85 hours in two growth systems: Fe – Ni – C and Fe – Al – C. As a result, yellow (type Ib) and colorless (type Ia) crystals were obtained. The samples were investigated by the method of electron paramagnetic resonance. The concentration of paramagnetic centers was determined from the EPR spectra. Registration was carried out in phase with modulation of the magnetic field at room temperature and microwave power values of 0.01, 0.2, 1, 5, and 15 mW, orientation of the external magnetic field H0‖ <100>. For all crystals type Ib, paramagnetic signals from C defect and exchange-coupled nitrogen atoms were recorded, which indicates a high concentration of nitrogen atoms in the samples ($5\cdot10^{17}$-$5\cdot10^{19}$ cm^{-3}). For diamonds of type Ia, the EPR signal was not recorded. Then, the samples were irradiated with accelerated electrons with an energy of 6 MeV in three stages: with a fluence of $3\cdot10^{17}$ el/cm^2, $9\cdot10^{17}$ el/cm^2 and $3\cdot10^{18}$ el/cm^2. As a result, the yellow diamonds changed color to green, and colorless diamonds turned greenish blue. It was found that for diamonds from type Ib, a sharp increase in the intensity of the signal from the C-defect was observed at a fluence of $3\cdot10^{18}$ el/cm^2, as well as a change in the saturation power for the central signal component. For irradiated samples of type Ia, only the central component of the EPR signal with g = 2.0024 was recorded, the intensity of which increases with increasing fluence of accelerated electrons, which may be due to the generation of radiation defects.

Keywords: synthetic diamonds; paramagnetic defects; irradiation with accelerated electrons.

Введение

Алмаз занимает исключительное положение в цивилизации на протяжении многих веков, являясь прекраснейшим драгоценным камнем и одновременно самым твердым абразивным и режущим материалом. Концентрация уникальных свойств в алмазе во многом связана с его кристаллической структурой и присутствием в ней большого количества различных примесных, преимущественно азотных, и собственных дефектов. Исследование дефектной системы в сверхтвердых матрицах и связанных с ними физических свойств позволит расширить сферу практического использования алмазов как широкозонного полупроводникого материала для изготовления электронных устройств с экстремальными параметрами, а также поспособствует развитию имеющихся и созданию новых методов производства синтетических аналогов с заданными свойствами и облагораживания бриллиантов.

Одним из точечных дефектов в алмазе являются NV-центры, которые представляют собой вакансию, захваченную одиночным атомом азота в узле решетки алмаза. NV-центры образуются при облучении алмазов типа Ib и Ia+Ib с последующим отжигом [1].

Генерация и исследование NV-центров в структуре НРНТ алмазов и связанных с ними свойств имеют фундаментальное и практическое значение для дальнейшего расширения области применения алмазов.

В настоящее время NV-центры рассматриваются как базовый логический элемент будущего квантового процессора, необходимого для создания новых компьютеров, линий связи с квантовым протоколом безопасности и других применений в спинтронике.

Также следует отметить, что алмазы с дефектами NV имеют фантазийную красную окраску различной интенсивности и оттенков (от светло-

розового до темно-пурпурного цвета), которая является наиболее ценной в ювелирной промышленности.

Методика эксперимента

В ходе эксперимента было исследовано 10 монокристаллов алмаза, синтезированных методом высоких давлений и высоких температур (HPHT-метод) в области термодинамической стабильности алмаза (температуре 1600 ˚C и давлении 5 ГПа) путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле. Синтез алмазов осуществлялся в течение 85 часов в двух системах роста: Fe-Ni-C и Fe-Al-C. В результате были получены желтые (тип Ib) и бесцветные (тип Ia) кристаллы алмаза, фотографии которых представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Синтезированные алмазы (10 кристаллов) исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопия). Концентрация парамагнитных центров определялась по спектрам ЭПР, регистрируемых на спектрометре «VarianE-112». Регистрация проводилась в фазе с модуляцией магнитного поля при комнатной температуре и значениях СВЧ-мощности 0.01, 0.2, 1, 5 и 15 мВт, ориентация внешнего магнитного поля H0‖<100>.

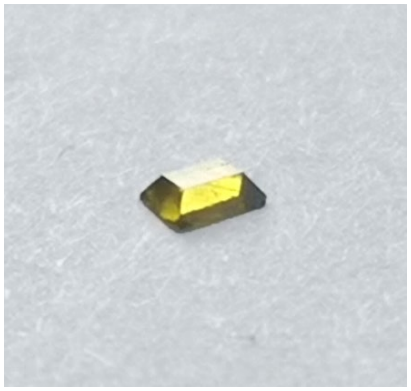


Рис. 1. Монокристаллы алмаза, синтезированные методом HPHT в системе роста Fe-Ni-C

Fig. 1. Diamond single crystals, which were synthesized by the HPHT method in the growth system Fe-Ni-C



Рис. 2. Монокристаллы алмаза, синтезированные методом HPHT в системе роста Fe-Al-C

Fig. 1. Diamond single crystals, which were synthesized by the HPHT method in the growth system Fe-Al-C

Результаты и их обсуждение

Типичный спектр ЭПР, зарегистрированный для исходного желтого алмаза, представлен на рисунке 3. Для бесцветных кристаллов сигнал ЭПР не зарегистрирован.

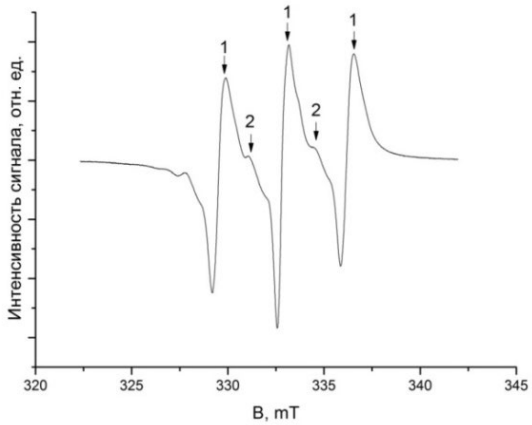


Рис. 3. Типичный спектр ЭПР исходного желтого алмаза: 1 – азот в С-форме (P1-центр), 2 – обменно-связанные атомы азота

Fig. 3. Typical EPR spectrum of the original yellow diamond: 1 - C-shaped nitrogen (P1-center), 2 - exchange-linked nitrogen atoms.

Во всех кристаллах желтого алмаза, синтезированных в системе Fe-Ni-C, регистрировались парамагнитные сигналы от одиночных изолированных атомов азота в положении замещения (С-дефект) и от обменно-связанных атомов азота [2]. Наличие сигнала от обменно-связанных атомов азота свидетельствует о высокой концентрации атомов азота в образцах ($5\cdot10^{17}$ - $5\cdot10^{19}$ $см^{-3}$), когда проявляются их обменные взаимодействия [3].

Далее образцы подвергались облучению ускоренными электронами с энергией 6 МэВ. Желтые и бесцветные кристаллы алмаза располагались перпендикулярно пучку электронов, облучение проводилось в три этапа: набранная доза составляла $3\cdot10^{17}$ эл/см^2, $9\cdot10^{17}$ эл/см^2 и $3\cdot10^{18}$ эл/см^2. В результате желтые алмазы изменили цвет на зеленый (рис. 4, а), а бесцветные – приобрели зеленовато-синий цвет (рис. 4, б).

По данным спектров ЭПР были построены зависимости интенсивности сигналов от мощности СВЧ для разного флюенса ускоренных электронов.

Зависимость интенсивности сигнала центральной и боковой компонент С-дефекта от мощности СВЧ для исходных алмазов, синтезированных в системе Fe-Ni-C, а также с набранной дозой $3\cdot10^{17}$ эл/см^2, $9\cdot10^{17}$ эл/см^2 и $3\cdot10^{18}$ эл/см^2 представлена на рис. 5. При облучении образцов с флюенсом до $9\cdot10^{17}$ эл/см^2 для центральной и боковой компонент наблюдалось небольшое (до 20 %) снижение интенсивности сигналов. Мощность насыщения сигналов как для исходных, так и для облученных образцов, составляла 1 мВт. При увеличении флюенса до $3\cdot10^{18}$ эл/см^2 произошло резкое увеличение интенсивности сигналов (примерно в 2 раза), а мощность насыщения для центральной компоненты составила 5 мВт.

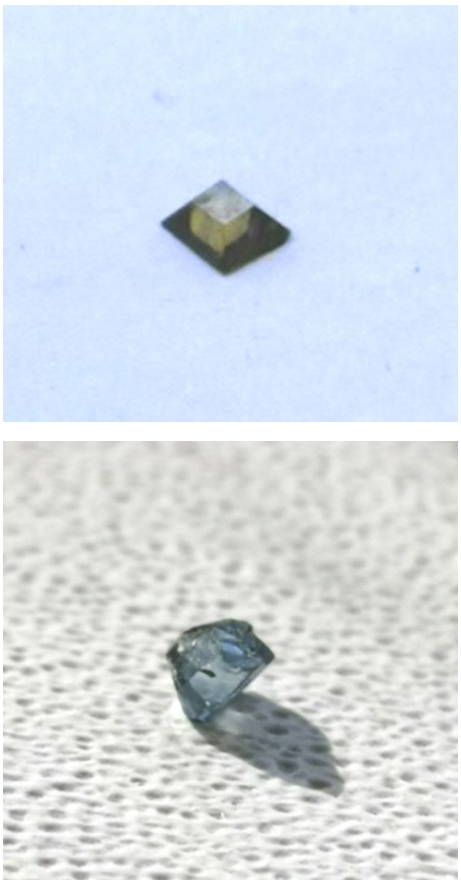


Рис. 4. Монокристаллы алмаза, синтезированные в системах роста Fe-Ni-C (а) и Fe-Al-C (б), после облучения ускоренными электронами (флюенс $3 \cdot 10^{18}$ эл/см^2)

Fig. 4. Diamond single crystals synthesized in Fe-Ni-C (*a*) and Fe-Al-C (*b*) growth systems after irradiation by accelerated electrons (fluence $3 \cdot 10^{18}$ el/cm^2)

Для облученных алмазов, синтезированных в системе Fe-Al-C, регистрировалась лишь центральная не насыщающаяся компонента сигнала с g=2.0024 (соответствует сигналу от С-дефекта). Зависимость интенсивности сигнала от мощности СВЧ для исходных алмазов, а также с набранной дозой $3 \cdot 10^{17}$ эл/см^2, $9 \cdot 10^{17}$ эл/см^2 и $3 \cdot 10^{18}$ эл/см^2 представлена на рисунке 5.

Заключение

Облучение ускоренными электронами синтетических алмазов, как с высокой концентрацией С-дефекта (тип Ib), так и с низкой (тип Ia), приводит к существенному изменению парамагнитных свойств. Для образцов типа Ib наблюдалось резкое увеличение интенсивности сигнала от С-дефекта при флюенсе $3 \cdot 10^{18}$ эл/см^2, а также изменение мощности насыщения для центральной компоненты сигнала. Для облученных образцов типа Ia регистрировалась лишь центральная компонента сигнала ЭПР с g=2.0024, интенсивность которой увеличивалась с ростом флюенса ускоренных электронов, что может быть связано с генерацией радиационных дефектов.

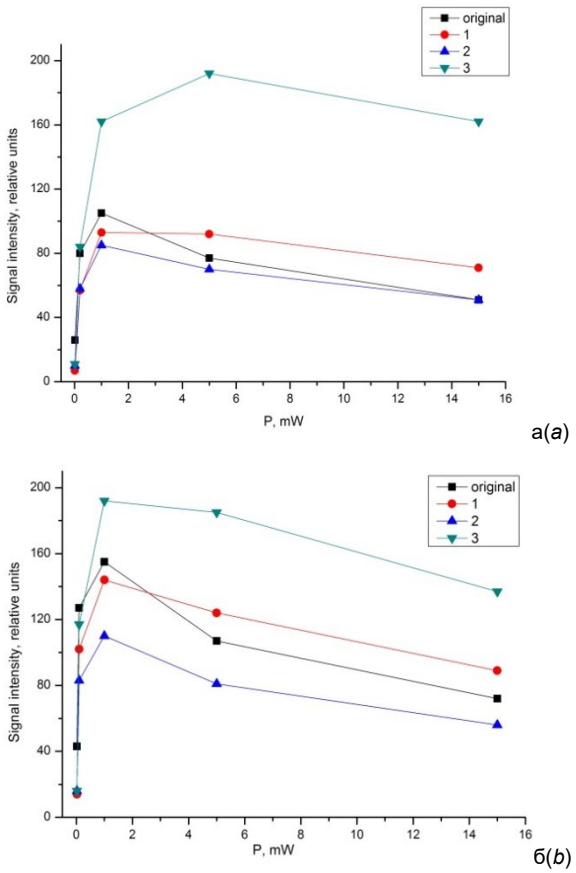


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала центральной (а) и боковой (б) компонент С-дефекта от мощности СВЧ для исходных алмазов (original), синтезированных в системе Fe-Ni-C, а также с набранной дозой $3 \cdot 10^{17}$ эл/см^2 (1), $9 \cdot 10^{17}$ эл/см^2 (2) и $3 \cdot 10^{18}$ эл/см^2 (3)

Fig. 5. The dependence of the signal intensity of the central (a) and lateral (b) part of the C-defect from the microwave power for the original diamonds synthesized in the Fe-Ni-C system, as well as with a fluence of $3 \cdot 10^{17}$ el/cm^2 (1), $9 \cdot 10^{17}$ el/cm^2 (2) and $3 \cdot 10^{18}$ el/cm^2 (3)

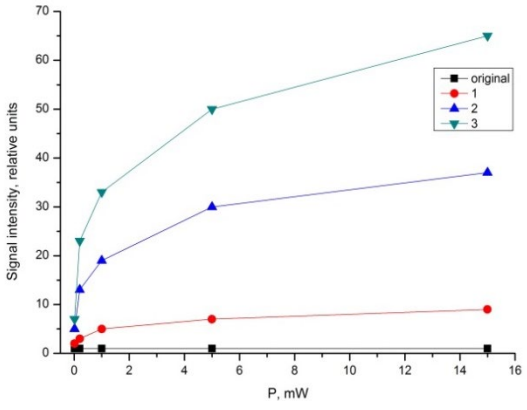


Рис. 6. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от мощности СВЧ для исходных алмазов (original), синтезированных в системе Fe-Al-C, а также с набранной дозой $3 \cdot 10^{17}$ эл/см^2 (1), $9 \cdot 10^{17}$ эл/см^2 (2) и $3 \cdot 10^{18}$ эл/см^2 (3)

Fig. 6. The dependence of the EPR signal intensity from the microwave power for the original diamonds synthesized in the Fe-Al-C system, as well as with a fluence of $3 \cdot 10^{17}$ el/cm^2 (1), $9 \cdot 10^{17}$ el/cm^2 (2) and $3 \cdot 10^{18}$ el/cm^2 (3)

Библиографические ссылки

1. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов. *Драгоценные металлы. Драгоценные камни* 2008; 180(12): 155.
2. Поклонский Н.А. Инвертирование при нормальных условиях сигнала электронного парамагнитного резонанса P1-центра в монокристалле синтетического алмаза. *Письма в журнал технической физики* 2006; 32(7): 61.
3. Field J.E. The properties of natural and synthetic diamonds. London: Academic Press, 1992. 710 p.

References

1. Vins. V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. Fizicheskie osnovy sovremennykh metodov oblagorazhivaniya prirodnykh almazov i brilliantov [The physical basis of modern methods of elevation natural diamonds and brilliants] *Dragotsennye metally. Dragotsennye kamni*, 2008; 180(12): 155. (in Russian)
2. Poklonskiy N.A. Invertirovanie pri normal'-nykh usloviyakh signala elektronnogo paramagnitnogo rezonansa P1-tsentra v monokristalle sinteticheskogo almaza [Inversion of the electron paramagnetic resonance signal of the P1 center under normal conditions in a single crystal of synthetic diamond]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2006; 32(7): 61. (in Russian)
3. Field J.E. The properties of natural and synthetic diamonds. London: Academic Press, 1992. 710 p.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НАКОПЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

В.Е. Асадчиков, И.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов
ИК РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия, asad@crys.ras.ru, sig74@mail, zolotovden@crys.ras.ru.ru

Методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии исследован характер искажений приповерхностного слоя кристаллов кремния, при имплантации ионов водорода с энергией 150 кэВ и дозами $2.5\cdot10^{15}$, $5\cdot10^{15}$, $1\cdot10^{16}$, $2\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ при температурах 50, 140, 230, 320, 430, 550, 610°С. Для всех образцов определены интегральные характеристики нарушенного слоя, а именно, эффективная толщина и относительное изменение параметра кристаллической решетки. При облучении протонами кремния выявлено наличие критической температуры ≈ 430°С, способствующей образованию слоя в имплантируемых кристаллах, с наибольшими нарушениями. На основе качественного анализа показано, что в формировании нарушенного слоя в кристаллах кремния участвуют два типа междоузельных дефектов, проявляющихся при температурах около 140 и 430°С.

Ключевые слова: кремний; имплантация протонов; рентгеновская дифрактометрия; интегральные характеристики; междоузельные дефекты.

INFLUENCE OF TEMPERATURE TO ACCUMULATION OF DEFECTS IN SILICON AT IMPLANTATION OF PROTONS

Victor Asadchikov, Irina Dyachkova, Denis Zolotov
A.V. Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS,
59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia, asad@crys.ras.ru, sig74@mail, zolotovden@crys.ras.ru.ru

The method two-crystalline x-ray diffractometry investigates character of distortions of a superficial layer of silicon crystals, at implantation of ions of hydrogen with energy 150 keV and dozes $2.5\cdot10^{15}$–$2\cdot10^{16}$ sm^{-2} at temperatures 50–610°C. For all samples the integrated characteristics of a broken layer, namely, effective thickness and relative change of parameter of a crystal lattice are determined. It was found, that with an increase in the dose, the disturbed volume and deformation increase approximately twice. With an increase in the irradiation temperature to 430°C, the effective thickness of the disturbed layer and the average deformation in it increase. It can be assumed that the increase in the number of radiation disturbances at these irradiation temperatures is due to the competing process of recombination of primary radiation defects and their diffusion spatial separation in the crystal volume. The action of the latter process shifts the point of the most effective formation of the layer deformed by radiation defects towards elevated temperatures. At implantation of protons presence of critical temperature ≈430°C, promoting to formation of a layer of the greatest infringements is revealed. Is shown, that the implantation of protons at temperatures large 600°C does not create in a crystal of a broken layer. Based on the qualitative analysis is shown, that in formation of a broken layer participate two types of interstitial defects, shown at temperatures about 140 and 430°C.

Keywords: silicon; implantation of protons; x-ray diffractometry; integrated characteristics; interstitial defects.

Введение

Последние годы ионная имплантация по праву заняла ведущее место в современной полупроводниковой технологии. В этой связи перед нами ставилась задача исследовать процессы, происходящие в кристалле кремния после ионной имплантации, а также их зависимость от температуры. Дополнительная информация о структуре ионно-имплантированных образцов дает возможность решить вопрос о подборе доз и энергий ионной имплантации, а также температуры облучения с целью повышения качества и коэффициента выхода годных электронных приборов.

Среди используемых для исследования нарушенной структуры тонких приповерхностных слоев полупроводниковых кристаллов методов наиболее перспективными являются неразрушающие рентгенодифракционные методы, характеризующиеся высокой чувствительностью к малым изменениям степени совершенства кристаллической решетки. Эти методы основаны на регистрации углового распределения дифрагированного пучка исследуемым образцом (то есть на изменении кривой дифракционного отражения), с дальнейшим анализом параметров полученной кривой.

Обращаясь к методу двухкристальной рентгеновской дифрактометрии мы непосредственно получаем возможность с помощью несложного расчета из экспериментальных кривых получить интересующие нас количественные интегральные характеристики нарушенного слоя (изменение параметра решетки $\Delta a/a$ и эффективную толщину нарушенного слоя $L_{эф}$) [1].

Методика эксперимента

В данной работе были исследованы кристаллы кремния, облученные ионами водорода с энергией 150 кэВ. В качестве исходного материала был выбран низкоомный кремний марки КЭФ-4.5, представляющий собой плоскопараллельные пластины толщиной ~400 мкм. Поверхности кристаллов были параллельны отражающим плоскостям (100).

Облучение проводилось в вакуумной камере при различных температурах (50°С, 140°С, 230°С, 320°С, 430°С, 550°С, 610°С) и дозах ($2.5\cdot10^{15}$см$^{-2}$, $5\cdot10^{15}$см$^{-2}$, $1\cdot10^{16}$см$^{-2}$, $2\cdot10^{16}$см$^{-2}$). Источником ионов являлся ускоритель КГ-500 НИИЯФ МГУ.

На двухкристальном рентгеновском дифрактометре проводилось измерение кривых дифракционного отражения (КДО) исследуемых образцов.

Последовательная Брэгг-дифракция формирует пучок рентгеновских лучей с расходимостью порядка 0.1″-0.04″.Применение такого пучка лучей в качестве падающего на исследуемый кристалл позволяет измерять почти собственные кривые дифракционного отражения, т.е. кривые отражения, инструментальное уширение которых меньше статических ошибок измерения самой кривой [2].

Измерение КДО осуществлялось автоматическим вращением исследуемого кристалла вблизи угла дифракции в заданном угловом интервале с шагом 0.5 угл.сек. и временем счета 1 с на одну точку КДО.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены КДО необлученного кристалла и КДО для образцов, облученных протонами с энергией 150 кэВ при температурах 430 и 610°С и разных дозах.

Основное отличие КДО облученных кристаллов (рис. 2, 3) от КДО необлученного кристалла кремния (рис. 1), как видно, в появлении (помимо основного максимума) дополнительной осцилляции интенсивности преимущественно со стороны углов, меньших брэгговского. Это свидетельствует о преобладании в кристалле радиационных дефектов междоузельного типа, что вытекает из известной формулы Вульфа-Брэгга, а именно, из условия, что при постоянной длине волны меньшим углам дифракции соответствуют большие межплоскостные расстояния.

В результате анализа КДО установлено, что интегральное значение дополнительно рассеянной интенсивности увеличивается с увеличением дозы. Также наблюдается уширение области дополнительной интенсивности с ростом температуры имплантации от 50°С до 430°С. При дальнейшем увеличении температуры границы этой области сужаются. При температуре 430°С отмечен скачок интенсивности рентгеновского излучения, отраженного от нарушенного слоя. Имплантация кристаллов кремния протонами при температуре 610°С приводит к уширению основного пика на КДО (рис. 2б, 3б), при этом пик интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного нарушенным слоем, в явном виде не проявляется.

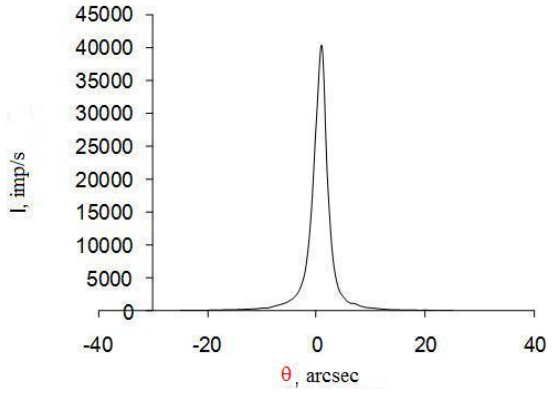


Рис. 1. КДО от необлученного кристалла кремния

Fig. 1. The curve of the diffraction reflections from non-irradiated silicon crystal

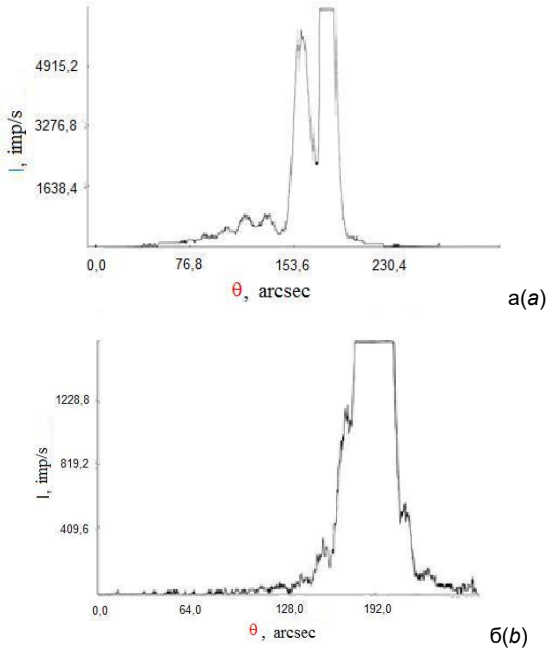


Рис. 2. КДО от образцов Si, облученных протонами с дозой $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ при значениях температуры: (а) 430°С; (б) 610°С

Fig. 2. The curve of the diffraction reflections from the Si samples irradiated with protons with a dose of $5 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} at temperatures: (a) 430°C; (b) 610°C

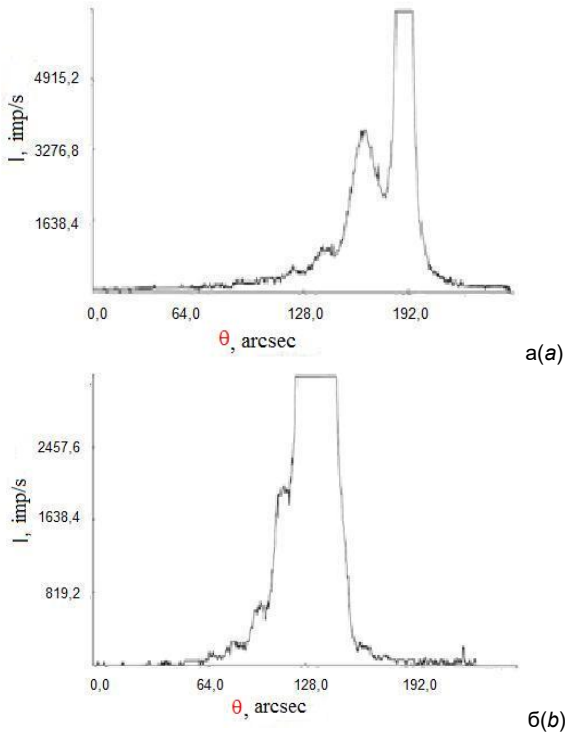


Рис. 3. КДО от образцов Si, облученных протонами с дозой $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ при значениях температуры: (а) 430°С; (б) 610°С

Fig. 3. The curve of the diffraction reflections from the Si samples irradiated with protons with a dose of $2 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} at temperatures: (a) 430°C; (b) 610°C

В работе непосредственно из КДО были получены количественные параметры ионно-имплантированного слоя (эффективная толщина $L_{эф}$ и относительное изменение параметра кристаллической решетки $\Delta a/a$) для всех исследованных образцов [3]. Результаты расчета интегральных характеристик для всех образцов представлены в виде температурных $L_{эф}(T)$ и $\Delta a/a(T)$ (рис.4) и дозовых $L_{эф}(D)$ и $\Delta a/a(D)$ (рис.5) зависимостей.

Сравнивая численные значения интегральных характеристик, можно отметить, что с увеличением дозы протонного облучения эффективная толщина нарушенного слоя изменяется сильнее, чем величина изменения параметра кристаллической решетки. Следовательно, $L_{эф}$ является более чувствительной к состоянию нарушенного слоя.

Анализируя температурную зависимость $L_{эф}$ (рис. 4а) видно, что эффективная толщина нарушенного слоя возрастает, достигая максимального значения при температуре 430°C, а затем резко убывает. Такое поведение $L_{эф}$ можно объяснить, если считать, что формирование нарушенного слоя в кристалле обуславливается течением двух конкурирующих процессов эволюции первичных радиационных дефектов. В нашем случае можно предположить, что возрастание температуры протонного облучения до 430°C активизирует процесс перескока первичных радиационных дефектов, удаление их друг от друга и образование стабильных радиационных дефектов в виде пар, дислокационных петель, кластеров и т.д.

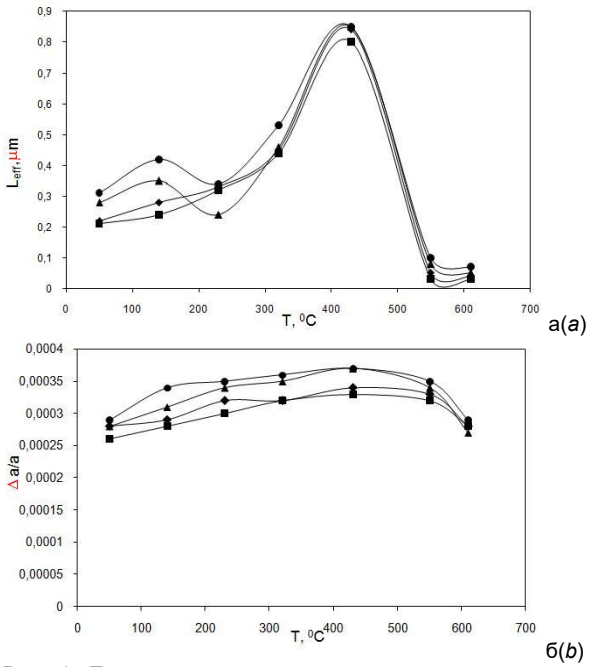


Рис. 4. Температурные зависимости средних значений эффективной толщины нарушенного слоя $L_{эф}$ (а) и относительной деформации $\Delta a/a$ (б) при разных дозах имплантации образцов кристалла кремния: ■ D = $2.5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, ♦ D = $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, ▲ D = $1 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$, ● D = $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$

Fig. 4. Temperature dependences of the average values of the effective thickness L_{eff} (a) of the disturbed layer and the relative deformation $\Delta a/a$ (b) at different doses of implantation of silicon crystal samples: ■ D = $2.5 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}, ♦ D = $5 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}, ▲ D = $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}, ● D = $2 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}

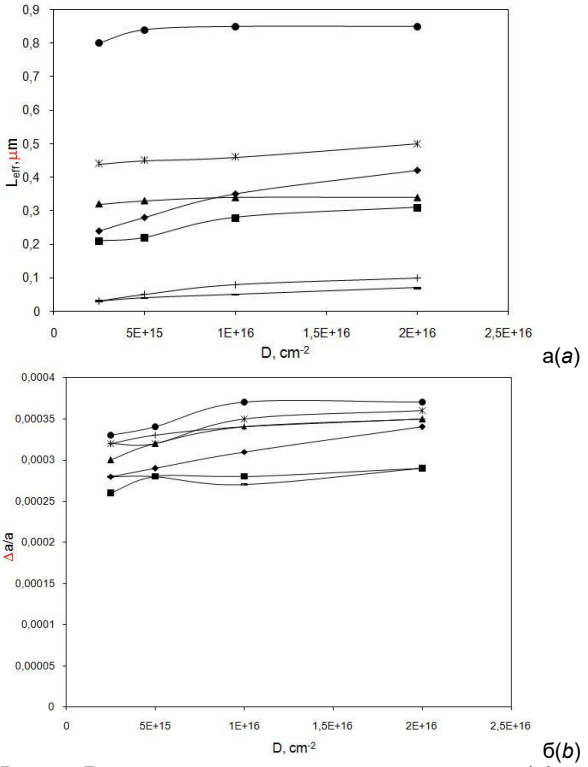


Рис. 5. Дозовые зависимости средних значений эффективной толщины нарушенного слоя $L_{эф}$ (а) и относительной деформации $\Delta a/a$ (б) при разных температурах имплантации образцов кристалла кремния: ■ T = 50°C, ♦ T = 140°C, ▲ T = 230°C, ∗ T = 320°C ● T = 430°C, + T = 550°C, - T = 610°C

Fig. 5. Dose dependences of the mean values of the effective thickness L_{eff} (a) of the disturbed layer and the relative deformation $\Delta a/a$ (b) at different temperatures of implantation of silicon crystal samples: ■ T = 50°C, ♦ T = 140°C, ▲ T = 230°C, ∗ T = 320°C ● T = 430°C, + T = 550°C, - T = 610°C

При дальнейшем возрастании температуры облучения начинает происходить резкое падение $L_{эф}$, что свидетельствует об отжиге радиационных дефектов и, следовательно, о преобладании рекомбинационных процессов.

Анализ дозовой зависимости $L_{эф}$ (рис.5а) показывает, что наибольшее изменение толщины нарушенного слоя от дозы происходит при температурах до 150°C. Различный наклон кривых дозовой зависимости позволяет описать образование нарушенного слоя. Известно, что толщина нарушенного слоя пропорциональна концентрации исследованных дефектов, т.е. дозовая зависимость ~ exp. Анализируя наши дозовые зависимости, оказалось, что $L_{эф}(D)$ не удается описать одной exp, а можно представить в виде суммы двух exp. Следовательно, можно сделать вывод, что в процессе образования нарушенного слоя участвуют два вида точечных дефектов междоузельного типа. Видно, что один тип дефектов проявляется при температуре 140°C, другой при 430°C.

В данной работе была предпринята попытка определения энергии активации $E_{акт}$ этих дефектов междоузельного типа. Однако, данных нашего эксперимента для оценки $E_{акт}$ оказалось недостаточно. Необходимо более точное проведение эксперимента, а именно, проводить облучение с постоян-

ной интенсивностью и при большем количестве доз.

Заключение

В работе было изучено влияние температуры на процесс дефектообразования в кристаллах кремния при облучении протонами с энергией 150 кэВ и дозами от $2.5 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ в интервале температур от 50 до 610°С.

Установлено, что при увеличении дозы нарушенный объем и деформация возрастают, примерно, в два раза. С повышением температуры облучения до 430°С эффективная толщина нарушенного слоя и средняя деформация в нем увеличиваются. Можно предположить, что увеличение числа радиационных нарушений при этих температурах облучения связано с конкурирующим ходом процессов рекомбинации первичных радиационных дефектов и их диффузионным пространственным разделением в объеме кристалла. Действие последнего процесса смещает точку наиболее эффективного формирования слоя, деформированного радиационными дефектами в сторону повышенных температур. При температурах облучения 500-600°С протоны не создают в кристалле слоя заметных нарушений. Это, очевидно, связано с активным протеканием процесса отжига образующихся радиационных дефектов. Отмечено так же, что во всех случаях, деформации имеют положительный знак, так как на экспериментальных кривых дифракционного отражения область дополнительной интенсивности, связанной с рассеянием от нарушенного слоя, располагается со стороны углов дифракции меньших угла Вульфа-Брэгга. Очевидно, что это соответствует преимущественному искажению кристаллической решетки дефектами междоузельного типа.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «облучения образцов протонами, анализа КДО и расчета интегральных характеристик» и Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 19-02-00556 А) в части «рентгеновских исследований».

Библиографические ссылки

1. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. Москва: Наука; 1989. 152 с.
2. Ковьев Э., Батурин В. Измерение ''почти собственных'' кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей на ТРД. *Кристаллография* 1975; (20): 17-20.
3. Tekoet E.H., Schwuttke G.H. *Adv. X-ray Anal.* 1972; (15): 504.

References

1. Afanas'ev A.M., Aleksandrov P.A., Imamov R.M. Rentgenodifraktsionnaya diagnostika submikronnykh sloev. [X-ray diffraction diagnostics of submicron layers]. Moscow: Nauka; 1989. 152 p. (In Russian).
2. Kov'ev E., Baturin V. Izmerenie «pochti sobstvennykh» krivykh difraktsionnogo otrazheniya rentgenovskikh luchey na TRD. [Measurement of “almost own” diffraction reflection curves of x-rays on TRD] *Kristallografiya* 1975; (20): 17-20 (In Russian).
3. Tekoet E.H., Schwuttke G.H. *Adv. X-ray Anal.* 1972; (15): 504.

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА В ФОРМЕ EDIP ДЛЯ ГЕРМАНИЯ

В.И. Белько[1)], В.Е. Гусаков[2)], Н.Н. Дорожкин[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, belko@bsu.by
[2)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,*
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, gusakov@ifttp.bas-net.by

Выполнена оптимизация параметров потенциала в функциональной форме EDIP с использованием найденной методом функционала плотности и опубликованной в литературе зависимости энергии связи атомов в кристалле германия от объема элементарной ячейки вблизи положения равновесия. Изменению по сравнению с аналогичными параметрами кремния подвергались лишь параметры, определяющие функцию парных взаимодействий $V_2(r,Z)$, поскольку энергия кристалла с решеткой алмаза вблизи положения равновесия определяется − для потенциала EDIP – лишь указанной функцией. Затем проведено тестирование полученного потенциала с использованием ряда ключевых параметров кристалла германия, взятых из публикаций: постоянная решетки, когезионная энергия, модуль упругости, энергии формирования вакансии и расщепленного междоузлия. Значения параметров для кристалла германия, полученные в рамках найденной параметризации потенциала EDIP, находятся в разумном соответствии с тестовыми значениями, причем расщепленное <110>-междоузлие имеет самую низкую энергию формирования по сравнению с прочими междоузельными конфигурациями.

Ключевые слова: межатомный эмпирический потенциал; кристалл германия; метод молекулярной динамики.

PARAMETRIZATION OF EDIP POTENTIAL FOR GERMANIUM CRYSTAL

Viktor Belko[1)], Vasilii Gusakov[2)], Nikolai Dorozhkin[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, belko@bsu.by*
[2)]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,*
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, gusakov@ifttp.bas-net.by

The parameters of the empirical Environment-Dependent Interatomic Potential for the germanium crystal were optimized using the ab initio results published in the literature. Only the parameters defining the function of two-body interactions V2(r, Z) were changed compared to the original parameters for silicon, since the crystal energy with a diamond lattice near the equilibrium position is determined (for the Environment-Dependent potential) by this function only. Parameters optimization of the function V2(r, Z) was carried out by the gradient descent method with adaptive step. The starting points for minimization were determined by random search within the limits of permissible values of parameters from the multidimensional parallelepiped. Then, the obtained potential was tested using a number of key parameters of a germanium crystal taken from publications: lattice constant, cohesive energy, elastic modulus as well as vacancy and split interstitial formation energies. The values of the parameters for the germanium crystal, obtained within the framework of the obtained parameterization of the Environment-Dependent Interatomic Potential, are in reasonable agreement with the test values, and the split <110> interstitial has the lowest formation energy compared to other interstitial configurations.

Keywords: Interatomic empirical potential; germanium crystal; molecular dynamics simulations; gradient descent method.

Введение

В настоящее время все в большей степени для прогнозирования свойств новых материалов и исследования их радиационной стойкости используются методы молекулярного моделирования, основанные как на методах квантовой химии, так и методах, использующих эмпирические межатомные потенциалы. Это обусловлено тем, что в рамках методов, использующих эмпирические потенциалы, возможно моделирование ансамблей, содержащих 106 и более атомов. Межатомный потенциал для исследуемой атомной системы определяется набором параметров, который, в свою очередь, зависит от функциональной формы потенциала [1]. Определение параметров эмпирического потенциала является ключевым моментом при его разработке. Существуют два основных подхода при параметризации потенциала: (1) с использованием экспериментальных данных; (2) на основе данных, получаемых из первых принципов. На наш взгляд, второй метод является более последовательным, поскольку экспериментальные данные для многих представляющих интерес материалов зачастую весьма ограничены.

Наиболее известными функциональными формами потенциала для ковалентных материалов являются Tersoff, Stillinger-Weber, EDIP, MEAM [1]. В результате анализа имеющихся публикаций и собственного опыта авторов в данной работе для молекулярно-динамического моделирования свойств германия был выбран потенциал EDIP [2]. В данной работе представлены результаты первого этапа параметризации потенциала EDIP для германия.

Основная часть

Межатомный потенциал в функциональной форме EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential) задается следующей формулой:

$$\mathrm{E} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}}\left(\sum_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}} \mathrm{V}_2(\mathrm{R}_{\mathrm{ij}}, \mathrm{Z}_{\mathrm{i}}) + \sum_{\mathrm{i}\neq\mathrm{j}}\sum_{\mathrm{k}\neq\mathrm{i},\mathrm{k}>\mathrm{j}} \mathrm{V}_3(\mathrm{R}_{\mathrm{ij}}, \mathrm{R}_{\mathrm{ik}}, \mathrm{Z}_{\mathrm{i}})\right),$$

где $Z_i = \sum_{m\neq i} f(R_{im})$ − координационное число, $f(r)$ – функция обрезания, равная нулю при $r > a$.

Двухчастичное взаимодействие задается формулой:

$$V_2(r,Z) = A\left[\frac{B^{\rho}}{r} - e^{-\beta Z^2}\right]\exp(\sigma/(r-a))$$

где E − полная энергия системы атомов, *Rij* − единичный вектор, направленный от атома *i* к атому *j*, *a* − радиус обрезания. Подробное представление для функции $V_3(R_{ij},R_{ik},Z_i)$ не приводится, так как в данной работе она не подвергалась модификации.

Таким образом, в потенциале EDIP двух- и трехчастичные взаимодействия зависят от локального окружения атома через его эффективное координационное число Z_i.

Анализ функциональной формы потенциала показывает, что энергия атомной системы в виде идеального кристалла с решеткой типа алмаза вблизи положения равновесия определяется только функцией двухчастичных взаимодействий $V_2(r,Z)$. Поэтому параметризация потенциала может быть проведена в два этапа. Сначала выполняется оптимизация 6 параметров функции $V_2(r, Z)$ (*A, B, σ, ρ, a, β*) с использованием зависимости энергии связи атомов в кристалле германия от объема элементарной ячейки, полученной методом функционала плотности в работе [3], расчет в рамках пакета VASP. Затем проводится тестирование полученного потенциала с использованием ряда ключевых параметров. Второй этап параметризации предполагает уточнение всех 13 параметров потенциала с использованием характерных длин и углов малых кластеров германия, найденных авторами ранее [4] с использованием функционала плотности, приближение B88-LYP GGA.

Поиск параметров функции $V_2(r,Z)$ проводился методом градиентного спуска с адаптивным выбором шага. Начальная точка для минимизации определялась случайным поиском в пределах допустимых значений параметров из многомерного параллелепипеда. В таблице 1 приведены параметры функции $V_2(r,Z)$ для потенциала EDIP, описывающего кристалл кремния с решеткой типа алмаза и найденные значения параметров для германия. Параметр *β* не приводится в таблице, так как и его изменение при оптимизации, и влияние его изменений было несущественным.

Таблица 1. Параметры функции двухчастичного взаимодействия

Table 1. Two-body interaction function parameters

Параметр (единицы измерения)	Значение параметра потенциала для кремния	Значение параметра, оптимизированное для германия
A (эВ)	7.982173	7.73142
B (A)	1.5075463	1.57434
σ(A)	0.5774108	0.597131
ρ	1.2085196	1.05497
a (A)	3.121382	3.23189

На рисунке 1 представлена найденная зависимость энергии связи атомов в кристалле германия от расстояния между ближайшими соседями в сравнении с результатами расчета методом функционала плотности из работы [3].

В таблице 2 приводятся результаты тестирования полученного потенциала с использованием ряда избранных параметров: когезионная энергия, модуль упругости, энергии формирования вакансии

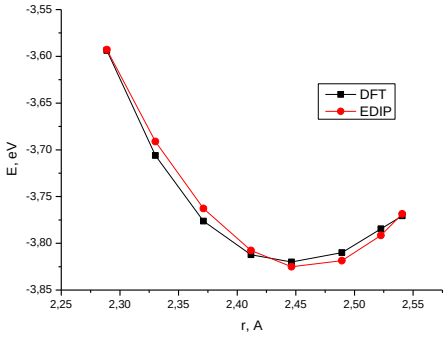


Рис. 1. Энергии связи атомов в кристалле германия в зависимости от расстояния между ближайшими соседями

Fig. 1. Binding energies of atoms in a germanium crystal depending on the distance between the nearest neighbors

Таблица 2. Найденные параметры кристалла германия

Table 2. Calculated Germanium crystal parameters

Параметр (единицы измерения)	Расчет с использованием потенциала EDIP	Эксперимент или расчет из первых принципов
Постоянная решетки (A)	5.679	5.65 [3]
Расстояние до ближайших соседей (A)	2.4591	2.4465 [3]
Когезионная энергия (эВ)	-3.82637	-3.82 [3]
Модуль упругости (ГПа)	80.33	70 - 78
Энергия формирования вакансии (эВ)	2.53	2.33 [5]
Энергия формирования расщепленного междоузлия (эВ)	4.105	-

и расщепленного междоузлия. При тестовых расчетах использовался пакет молекулярной динамики LAMMPS.

Отметим, что в рамках найденной параметризации потенциала EDIP расщепленное <110>-междоузлие в германии имеет самую низкую энергию формирования по сравнению с прочими междоузельными конфигурациями.

Заключение

Таким образом, значения тестовых параметров для кристалла германия, полученные в рамках найденной параметризации потенциала EDIP, находятся в разумном соответствии с тестовыми значениями, взятыми из литературы [3, 5], где они были найдены экспериментально или методом функционала плотности.

Библиографические ссылки

1. Lenosky T.J., Sadigh B., Alonso E., Bulatov V.V., T. Diaz de la Rubia, J. Kim et al. Highly optimized empirical potential model of silicon. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2000; 8: 825-841.
2. Justo J.F., Bazant M.Z., Kaxiras E., Bulatov V.V., Yip S. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B.* 1998; 58: 2539-2555.
3. Gillespie B.A. Bond order potentials for group IV semiconductors. A Dissertation Presented to The Faculty of the School of Engineering and Applied Science University of Virginia. 2006. 183 p.
4. Гусаков В.Е., Белько В.И., Дорожкин Н.Н. Потенциал EDIP для германия: параметризация и моделирование точечных дефектов методом молекулярной динамики. В кн.: Оджаев В.Б., редактор. Материалы 4-й Международной конференции «Материалы и структуры современной электроники». (23-24 сентября 2010 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2010. С.15-18.
5. Vanhellemont J., Śpiewak P., Sueoka K. On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium. *J. Appl. Phys.* 2007; 101:36103.

References

1. Lenosky T.J., Sadigh B., Alonso E., Bulatov V.V., T. Diaz de la Rubia, J. Kim et al. Highly optimized empirical potential model of silicon. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2000; 8: 825-841.
2. Justo J.F., Bazant M.Z., Kaxiras E., Bulatov V.V., Yip S. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B.* 1998; 58: 2539-2555.
3. Gillespie B.A. Bond order potentials for group IV semiconductors. A Dissertation Presented to The Faculty of the School of Engineering and Applied Science University of Virginia. 2006. 183 p.
4. Gusakov V.E., Bel'ko V.I., Dorozhkin N.N. Potentsial EDIP dlya germaniya: parametrizatsiya i modelirovanie tochechnykh defektov metodom molekulyarnoy dinamiki. [EDIP potential for germanium: parametrization and molecular dynamics simulations of point defects.] V kn.: Odzhaev V.B., redaktor. Materialy 4-y Mezhdunarodnoy konferentsii «Materialy i struktury sovremennoy elektroniki». (23-24 sentyabrya 2010 goda), g. Minsk. Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU; 2010. S.15-18. (in Russian).
5. Vanhellemont J., Śpiewak P., Sueoka K. On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium. J. Appl. Phys. 2007; 101: 36103.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК AlN, ОБЛУЧЕННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ C^{2+}

Т.М. Гладких[1)], А.Л. Козловский[2)], Е.Ю. Канюков[3)], М.В. Здоровец[1), 2)]
[1)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*
[2)]*Институт ядерной физики Министерства Энергетики, Алматы, Казахстан*
[3)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
t.m.gladkikh@mail.ru, kozlovskiy.a@inp.kz, ka.egor@mail.ru, mzdorovets@gmail.com

Проведено исследование влияния облучения ионами C^{2+} на изменение оптических и структурных свойств керамик на основе AlN. Выбор иона C^{2+} обусловлен возможностью моделирования образования дефектов в приповерхностных слоях, а также образованием карбидных фаз в структуре при облучении. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в структуре облученных образцов наблюдается образование примесной фазы, характерной для Rhombohedral Al_4C_3, наличие которой обусловлено имплантацией ионов углерода в приповерхностные слои не более 150 нм.

Ключевые слова: керамики; конструкционные материалы; ионизирующее излучение; имплантация.

STRUCTURAL PROPERTIES OF ALN CERAMICS IRRADIATED LOW ENERGY C^{2+} IONS

T.M. Gladkikh[1)], A.L. Kozlovskiy[2)], E.Yu. Kaniukov[3)], M.V. Zdorovets[1,2)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*
[3)]*SSPA "Scientific and Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus", Minsk, Belarus*

The effect of irradiation with C^{2+} ions on changes in optical and structural properties of AlN-based ceramics has been studied. The choice of C^{2+} ions is due to the possibility of modeling defects formation in the surface layers, as well as the formation of carbide phases in the structure during irradiation. According to XRD data, the formation of an impurity phase characteristic of the Rhombohedral Al_4C_3 is observed in the structure of irradiated samples, the presence of which is due to the implantation of carbon ions into the surface layers of not more than 150 nm.

Keywords: ceramics; construction materials; ionizing radiation; implantation.

Введение

Устойчивость к большим дозам облучения является одним из важных факторов применимости функциональных керамических материалов в будущих термоядерных реакторах [1-3]. При этом нитридные материалы (BN, AlN, Si_3N_4) считаются наиболее подходящими кандидатами для разработки оптических и диагностических окон, изоляционных материалов, стенок реакторов [4-6]. Общеизвестно, что накопление радиационно-индуцированных дефектов кристаллической структуры оказывает сильное влияние на функциональность различных функциональных и особенно оптических компонентов. В случае облучения потоками нейтронов в структуре наблюдается образование вакансионных дефектов и пар Френкеля, которые являются основной причиной радиационного повреждения материалов. Однако из-за малой доступности исследовательских реакторов и высокой остаточной радиоактивности, для моделирования эффектов облучения нейтронами и отслеживания динамики изменения структурных свойств и рабочих характеристик можно использовать ускорители тяжелых ионов. При этом облучение тяжелыми ионами инициирует изменение химических и физических свойства материала за счет образования каскадных дефектов и последующей быстрой диссипации энергии в приповерхностных областях материала. В то же время в структуре могут возникнуть дополнительные искажения и напряжения, которые влияют на механические свойства, а облучение высокими флюенсами (выше 10^{14} ион/см^2) может привести к частичной или полной аморфизации кристаллической структуры.

В работе представлены результаты изучения влияния облучения ионами C^{2+} с энергией 40 кэВ на структурные и оптические свойства керамик AlN, интерес к которым обусловлен применению AlN в качестве материала для ядерной энергетики обусловлен высокой коррозионной стойкостью и радиационной устойчивостью к продуктам деления, а также малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов. Выбор ионов C^{2+} обусловлен возможностью моделирования образования дефектов в приповерхностных слоях, а также образованием карбидных фаз в структуре при облучении и их влиянию на оптические и структурные свойства керамик.

Экспериментальная часть

Облучение образцов AlN проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами C^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсом от 10^{14} до 10^{15} ион/см^2 при температуре облучения 300 K. Согласно расчетам максимальной длины пробега и энергетических потерь налетающих ионов выполненных с помощью программного кода SRIM Pro 2013, максимальная длина пробега ионов C^{2+} с энергией 20 кэВ/заряд составляет 136±10 нм, ра-

диальное отклонение – 35±5 нм, количество вакансий создаваемых одним ионом составило 268±20 вакансий/ион. Энергетические потери ионов на электронах dE/dx_{elec} = 0.32 кэВ/нм, энергетические потери на ядрах $dE/dx_{nuclear}$ = 0.12 кэВ/нм, энергия первично-выбитого атома составляет 25 эВ.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены фрагмент рентгеновских дифрактограмм образцов до и после облучения с наиболее выраженными изменениями дифракционной картины.

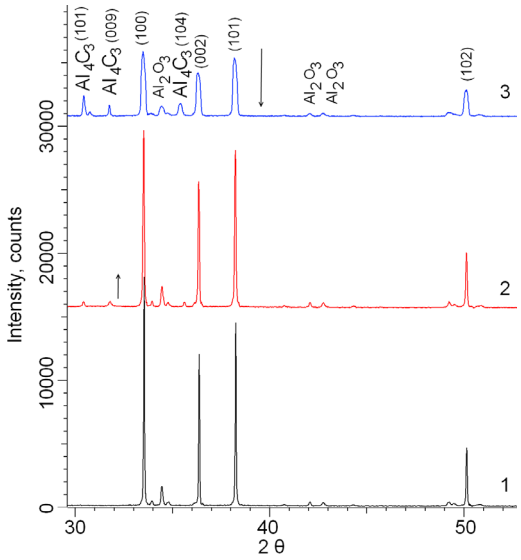


Рис. 1. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения: 1 - исходный; 2 - 10^{14} ион/см^2; 3 - 10^{15} ион/см^2

Исследуемые исходные образцы представляют собой поликристаллические структуры с гексагонального типа решеткой пространственной сингонии P63mc (186). В структуре исходного образца обнаружено наличие примесной фазы Al2O3 - Triclinic of spatial syngony P1(1), в процентном содержании не более 4.5%, присутствие которой обусловлено технологическими процессами получения. Для облученных образцов наблюдается формирование фазы Al_4C_3 – Rhombohedral of spatial syngony R-3m(166), наличие которой обусловлено процессами имплантации ионов C^{2+} в приповерхностные слои и замещением ионов азота ионами углерода в кристаллической решетке. Увеличение дозы облучения до 10^{15} ион/см^2 приводит к резкому снижению интенсивностей и уширению дифракционных линий характерных для AlN, а также сильной асимметрии дифракционных линий и смещению максимумов в область малых углов, что свидетельствует об образовании в структуре дополнительных напряжений и деформаций в результате облучения.

Согласно полученным данным, увеличение флюенса облучения и внедрение ионов углерода в междоузлие приводит к искажению кристаллической решетки и увеличению параметра c/a, который характеризует деформацию решетки под действием внешних факторов. Увеличение деформации кристаллической решетки приводит к изменению ее размеров и, следовательно, изменению плотности материала. Снижение плотности керамик под действием облучения обусловлено образованием в структуре областей разупорядоченности вызванные миграцией дефектов и увеличением концентрации примесных фаз. При этом в результате облучения наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое обусловлено процессами дробления и увеличение плотности дислокаций в структуре и, следовательно, снижению подвижности зерен, что приводит к существенному изменению оптических и проводящих характеристик керамик. Изменение плотности поликристаллической структуры приводит к интенсификации процессов накопления дислокаций, а дробление кристаллитов приводит к уменьшению диффузионных расстояний между границами зерен и, следовательно, увеличению скорости формирования и миграции дислокаций в структуре. Резкое возрастание плотности дислокаций при дозе облучения 10^{15} ион/см^2 свидетельствует о дислокационно-деформационной неустойчивости и последующей эволюции дислокаций в структуре.

Заключение

Установлено, что в результате облучения в приповерхностном слое наблюдается формирование примесной фазы Al_4C_3, приводящей к изменению плотности керамик и среднего размера кристаллитов, что свидетельствует об имплантации ионов C^{2+} и формировании фазы внедрения в структуре. Определено, что увеличение концентрации примесных фаз в структуре приводит к дополнительным искажениям межплоскостных расстояний и деформации кристаллической решетки, которые оказывают существенное влияние на структурные свойства керамик.

Библиографические ссылки / References

1. Kozlovskiy A., et al. Optical and structural properties of AlN ceramics irradiated with heavy ions. *Optical Materials* 2019; 91: 130-137.
2. Kozlovskiy A., et al. Influence of He-ion irradiation of ceramic AlN. *Vacuum* 2019; 163: 45-51.
3. Gladkikh T., et al. Radiation resistance of AlN ceramics as a result of irradiation with low-energy C2+ ions." *Materials Characterization* 150 (2019): 88-97.
4. Gladkikh T., et al. Changes in optical and structural properties of AlN after irradiation with C2+ ions of 40 keV. *Vacuum* 2019; 161: 103-110.
5. Kozlovskii A.L., Dukenbaev K., and Zdorovets M.V. Radiation Defects in Aluminum Nitride-Based Ceramics. *High Energy Chemistry* 2019; 53(1) 71-75.
6. Dukenbayev K., et al. "Investigation of radiation resistance of AlN ceramics." *Vacuum* 2019; 159: 144-151.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА СТРУКТУРАХ Al/SiO_2/*n*-Si

Н.И. Горбачук[1)], Н.А. Поклонский[1)], С.В. Шпаковский[2)], A. Wieck[3)]
[1)] *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[2)] *ОАО «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Республика Беларусь*
[3)] *Ruhr-Universitaet Bochum, Universitaetsstrasse 150, D-44780 Bochum, Germany*
gorbachuk@bsu.by, poklonski@bsu.by, shpaks@tut.by, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Исследовался импеданс МДП-структур Al/SiO_2/*n*-Si, имплантированных ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Флюенс ионов варьировался от 10^8 до 10^{12} см$^{-2}$. Измерения тангенса угла электрических потерь выполнялись в диапазоне частот от 20 до $3\cdot10^7$ Гц. Установлено, что при флюенсах имплантации (облучения) ≥10^9 см$^{-2}$ радиационные дефекты вносят в интервале частот $2\cdot10^3$ – 10^5 Гц определяющий вклад в электрические потери МДП-структур, находящихся в режиме инверсии типа электрической проводимости в пограничном слое *n*-Si. Показано, что потери обусловлены перезарядкой введенных имплантацией дефектов.

Ключевые слова: ионная имплантация; радиационные дефекты; импедансная спектроскопия; МДП-структуры; электрические потери.

ELECTRICAL LOSSES OF Al/SiO_2/*n*-Si STRUCTURES IMPLANTED WITH XENON IONS

N.I. Gorbachuk [1)], N.A. Poklonski[1)], S.V. Shpakovski [2)], A. Wieck [3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*JSC "INTEGRAL", ul. Kazintsa 121A, Minsk, BY-220108 Belarus*
[3)]*Ruhr-Universitaet Bochum, Universitaetsstrasse 150, D-44780 Bochum, Germany*
gorbachuk@bsu.by, poklonski@bsu.by, shpakovski@tut.by, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Impedance of MIS structures Al/SiO_2/*n*-Si implanted with xenon ions with energy of 166 MeV was studied. The ion fluence was ranged from 10^8 to 10^{12} cm^{-2}. Measurements of electric loss tangent were performed in the frequency range from 20 to $3\cdot10^7$ Hz. It has been established that at implantation (irradiation) fluences ≥10^9 cm^{-2} the irradiation-induced defects in the frequency range $2\cdot10^3$ – 10^5 Hz make a primary contribution to the electric losses of the MIS structures in the mode of electrical conductivity type inversion in the *n*-Si boundary layer. It is shown that the losses are caused by the recharging of defects introduced by implantation.

Keywords: ion implantation; irradiation-induced defects; impedance spectroscopy; MIS structures; electrical losses.

Введение

Структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) являются базовыми элементами современных интегральных микросхем на кремнии [1]. При воздействии высокоэнергетического излучения они могут существенно изменять свои эксплуатационные характеристики [2, 3]. Основными причинами изменения электрических параметров МДП-**Ошибка! Закладка не определена.**структур при воздействии ионизирующего излучения считаются накопление заряда в диэлектрике и увеличение плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик/полупроводник [1, 4]. Накоплению радиационных дефектов в кремнии уделяется меньше внимания. Традиционным методом исследования МДП-структур является регистрация вольт-**Ошибка! Закладка не определена.**фарадных характеристик [1]. Однако вызванная дефектами в кремнии [5-7] зависимость электрической емкости *C* облученных высокоэнергетическими ионами (кинетическая энергия иона >1 МэВ/нуклон) МДП-структур от частоты переменного тока *f* может осложнять анализ результатов эксперимента. Поэтому для развития методик диагностики радиационных повреждений, вызванных имплантацией (облучением) ионами, является важным установление механизмов, определяющих изменение не только емкости МДП-структур, но и других иммитансных парметров. Например, комплексного электрического модуля, тангенса угла электрических потерь [8–10] и т.д. Принципиальным является также определение влияния на результаты измерений как дефектов и заряда в диэлектрике, так и дефектов кристаллической структуры в кремнии [11, 12]. С одной стороны, измерения импеданса в широком интервале частот дополняют информацию, полученную из анализа вольт-**Ошибка! Закладка не определена.**фарадных и вольт-амперных характеристик [7, 13]. С другой стороны, они определяют потенциальную перспективность использования методов импедансной спектроскопии для МДП-структур [8, 9].

Цель работы — исследовать влияние дефектов, вводимых имплантацией ионов ксенона с энергией 166 МэВ, на зависимость тангенса угла электрических потерь tgδ в МДП-структурах Al/SiO_2/*n*-Si от частоты *f* переменного тока.

Методика эксперимента

МДП-структуры Al/SiO_2/*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 — d = 380 мкм. Слой диоксида кремния

(SiO_2) толщиной 420 нм формировался термическим окислением Si при температуре 950 °C в течение 225 мин. На планарной стороне пластины поверх слоя диоксида кремния термическим напылением наносился слой алюминия толщиной d = 0.7 мкм. Площадь алюминиевой металлизации на диоксиде кремния составляла 1.85×1.85 мм^2. Для создания омического контакта к непланарной стороне кремниевой пластины при температуре 1000 °C проводилась диффузия фосфора из газовой фазы PCl_3 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 °C в атмосфере азота. Толщина слоя алюминия на омическом контакте к непланарной стороне — d = 0.7 мкм. Пластины кремния механическим скрайбированием разделялись на чипы площадью 2.5×2.5 мм^2.

Со стороны Al/SiO_2 структуры имплантировались ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Имплантация проводилось при комнатной температуре на ускорителе ОИЯИ (г. Дубна). Флюенс ионов Ф варьировался от $5\cdot10^7$ до 10^{12} см$^{-2}$. Согласно расчетам, величина среднего проективного пробега ионов в исследуемых МДП-структурах достаточна для формирования радиационно-нарушенного слоя в глубине n-Si. Рассчитанный профиль распределения по глубине x концентрации N_V первичных вакансий, образованных при имплантации МДП-**Ошибка! Закладка не определена.**структур ионами ксенона с энергией 166 МэВ, представлен на рис. 1. Расчеты выполнялись в программе SRIM [14].

Измерения действительной и мнимой части импеданса $Z = Z' + iZ''$ выполнялись в диапазоне частот от 20 Гц до 30 МГц на измерителях LCR E4980A и Agilent 4285A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Значения тангенса угла электрических потерь tgδ рассчитывались по стандартной методике [9, 10]. Напряжение постоянного электрического смещения U, подаваемое одновременно с синусоидальным измерительным сигналом, варьировалось в интервале от −40 до +40 В. Знак напряжения U здесь и далее указывается относительно n-Si. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, в темноте.

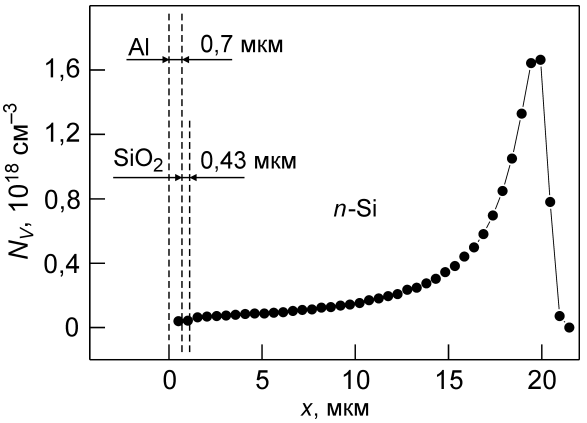


Рис. 1. Рассчитанный по [14] профиль распределения первичных вакансий, образованных при имплантации МДП-структур Al/SiO_2/n-Si ионами ксенона с энергией 166 МэВ флюенсом Ф = 10^{10} см$^{-2}$. Толщины d слоев Al и SiO_2 показаны на рисунке

Fig. 1. The calculated after [14] distribution profile of the primary vacancies formed by implantation of MIS structures Al/SiO_2/n-Si with xenon ions with energy of 166 MeV and fluence Φ = 10^{10} cm^{-2}. The thicknesses d of Al and SiO_2 layers are shown in figure

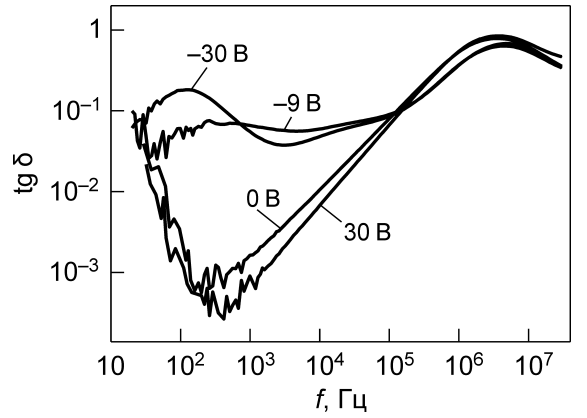


Рис. 2. Зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты f для МДП-структуры, имплантированной ионами ксенона флюенсом 10^{10} см$^{-2}$. Значения напряжения смещения U указаны на рисунке

Fig. 2. Dependences of the electric loss tangent tanδ on the frequency f for the MIS structure implanted with xenon ions with fluence of 10^{10} cm^{-2}. The values of the bias voltage U on Al relative to n-Si are shown in the figure.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты f для МДП-структуры Al/SiO_2/n-Si, имплантированной высокоэнергетическими ионами ксенона флюенсом 10^{10} см$^{-2}$. Видно, что электрические потери существенно зависят не только от частоты переменного тока, но и от напряжения смещения на Al относительно n-Si. Качественные изменения зависимостей tgδ(f) наблюдаются в случае перехода МДП-структуры из режима обогащения (напряжение смещения U = 30 В) в режим обеднения (U = −9 В) или инверсии (U = −30 В). В частности, существенно возрастают потери в области низких (f < 10^5 Гц) частот. Кроме этого, для МДП-структур, находящихся в режиме инверсии, на зависимостях tgδ(f) наблюдается максимум при f ≈ 100 Гц. Причиной регистрируемого увеличения tgδ является наличие слоя кремния, содержащего высокие концентрации радиационных дефектов. Это приводит с одной стороны к увеличению сопротивления радиационно-нарушенного слоя, с другой стороны может вызывать увеличение электрических потерь за счет перезарядки радиационных дефектов, локализованных в глубине кремния [5].

Для уточнения факторов, определяющих изменения емкости МДП-структур после их имплантации ионами ксенона, проводились измерения частотных зависимостей импеданса при различных значениях постоянного напряжения смещения U.

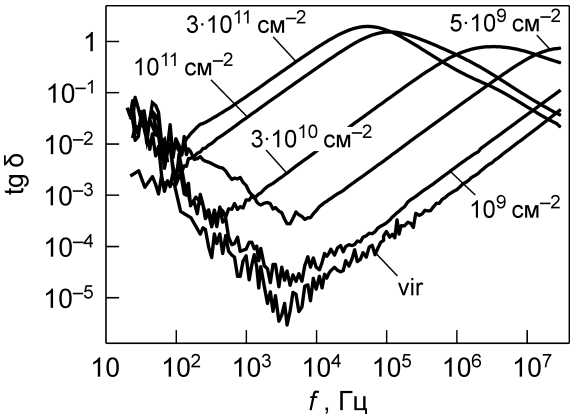


Рис. 3. Зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты *f* для МДП-структур Al/SiO_2/*n*-Si, имплантированных высокоэнергетическими ионами ксенона. Значения флюенса ионов указаны на рисунке; vir — неимплантированная (исходная) МДП-структура. Регистрация зависимостей tgδ(*f*) выполнялась при напряжении смещения *U* = 30 В

Fig. 3. Dependences of the electric loss tangent tanδ on the frequency *f* for MIS structures Al/SiO_2/*n*-Si implanted with high-energy xenon ions. The values of the ion fluence are shown in the figure; vir is the nonimplanted (virgin) MIS structure. Registration of dependences tanδ(*f*) was performed at bias voltage *U* = 30 V

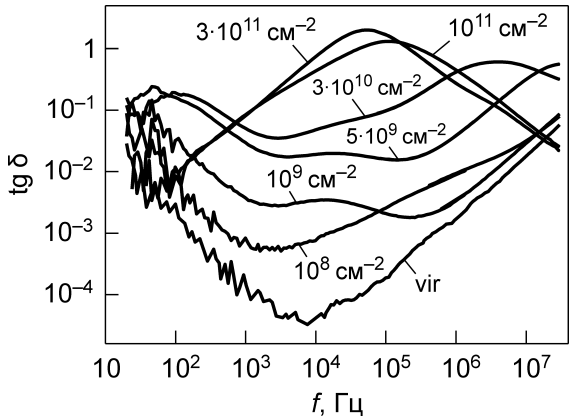


Рис. 4. Зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты *f* для МДП-структур Al/SiO_2/*n*-Si, имплантированных высокоэнергетическими ионами ксенона. Значения флюенса ионов указаны на рисунке; vir — неимплантированная (исходная) МДП-структура. Регистрация зависимостей tgδ(*f*) выполнялась при напряжении смещения *U* = −30 В

Fig. 4. Dependences of the electric loss tangent tanδ on the frequency *f* for MIS structures Al/SiO_2/*n*-Si irradiated with high-energy xenon ions. The values of the ion fluence are shown in the figure; vir is the nonimplanted (virgin) MIS structure. Registration of dependences tanδ(*f*) was performed at bias voltage *U* = −30 V

На рис. 3 показаны зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты *f* для МДП-структур, имплантированных высокоэнергетическими ионами ксенона. Регистрация проводилась при напряжении смещения *U* = 30 В, что соответствовало режиму обогащения электронами слоя, прилегающего к границе раздела SiO_2/*n*-Si. Для исходных МДП-структур и МДП-структур, имплантированных ионами ксенона флюенсами $\Phi \le 10^9$ см$^{-2}$ зависимость tgδ(*f*) имеет вид, характерный для параллельной *RC*-цепи [7]. При $\Phi = 5\cdot10^9$ см$^{-2}$ на зависимости tgδ от частоты *f* в области высоких частот ($f \approx 30$ МГц) появляется максимум. По мере увеличения флюенса ионов максимум сдвигается в сторону низких частот (вплоть до $f \approx 40$ кГц при $\Phi = 3\cdot10^{11}$ см$^{-2}$).

На рис. 4 представлены зависимости тангенса угла электрических потерь tgδ от частоты *f*, зарегистрированные при напряжении смещения *U* = −30 В. Согласно, полученным вольт-фарадным характеристикам при данном напряжении МДП-структуры находятся в режиме инверсии, когда вблизи границы раздела SiO_2/*n*-Si локализованы дырки. Так же, как и для МДП-структур в режиме обогащения, зависимости tgδ(*f*) МДП-структур в режиме инверсии (исходных и имплантированных ионами флюенсом $\Phi \le 10^9$ см$^{-2}$), имеют вид, характерный для параллельной *RC*-цепи [7]. Высокочастотный максимум в режиме инверсии проявляется на зависимостях tgδ(*f*) при флюенсах ионов $\Phi \ge 5\cdot10^9$ см$^{-2}$ и аналогично сдвигается в сторону низких частот. Подобное поведение высокочастотного максимума позволяет связать его с формированием в глубине МДП-структур квазисплошного слоя радиационных дефектов. Механизм его формирования аналогичен механизму, описанному в [11-13, 15] для p^+–*n*-структур, имплантированных высокоэнергетическими тяжелыми ионами.

Отличительной особенностью зависимостей tgδ(*f*) МДП-структур, находящихся в режиме инверсии является «локальный» максимум в диапазоне частот $2\cdot10^3 - 10^5$ Гц, отчетливо наблюдаемый для флюенсов ионов 10^9 и $5\cdot10^9$ см$^{-2}$. Его отсутствие на зависимостях tgδ(*f*) МДП-структур, находящихся в режиме инверсии, позволяет связать потери в данной области частот с перезарядкой радиационных дефектов, локализованных в области пространственного заряда [16]. Подобный максимум наблюдался ранее нами для p^+–*n*-структур, облученных как электронами, так и высокоэнергетическим тяжелыми ионами [11-13]. Наличие максимума при частотах ≈100 Гц, вероятно, связано со сквозной проводимостью радиационно-**Ошибка! Закладка не определена.**нарушенного диэлектрика.

Заключение

Исследовались электрические потери в МДП-структурах Al/SiO_2/*n*-Si, имплантированных ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Флюенс ионов варьировался от 10^8 до 10^{12} см$^{-2}$. Измерения импеданса выполнялись в диапазоне частот переменного напряжения от 20 до $3\cdot10^7$ Гц при различном постоянном электрическом напряжении на МДП-структуре. Установлено, что при флюенсах ионов $\ge10^9$ см$^{-2}$ радиационные дефекты вносят в диапазоне частот $2\cdot10^3 - 10^5$ Гц определяющий вклад в электрические потери МДП-структур, находящихся в режиме инверсии типа электрической проводимости *n*-Si внешним электрическим смещением. Показано, что потери обусловлены перезарядкой дефектов.

Результаты проведенных экспериментов подтверждают модель радиационно-нарушенного слоя, разработанную ранее, на примере кремниевых p^+–*n*-диодов, облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами или электронами [11-13].

Полученные данные, а именно, определенный диапазон частот, в котором доминируют электрические потери, вызванные перезарядкой радиационных дефектов в кристаллическом *n*-Si, может представлять интерес для разработки экспресс-методов контроля процесса накопления радиационных повреждений в МДП-структурах Al/SiO_2/*n*-Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (подпрограмма «Микро- и наноэлектроника») и «Физматтех».

Библиографические ссылки

1. Ng K.K. Complete Guide to Semiconductor Devices. New York: Wiley; 2002. xxiv+740 p.
2. Nastasi M., Mayer J.W. Ion Implantation and Synthesis of Materials. Berlin: Springer; 2006. 263 p.
3. Kozlovski V., Abrosimova V. Radiation Defect Engineering. Singapore: World Scientific; 2005. 253 p.
4. Nicollian E.H., Goetzberger A. The Si-SiO_2 interface – electrical properties as determined by metal-insulator-silicon conductance technique. *Bell Syst. Tech. J.* 1967; 46(6):1055–1133.
5. Лебедев А.А., Лебедев А.А., Давыдов Д.В. Емкостные измерения в случае сильной зависимости последовательного сопротивления базы диода от приложенного напряжения. *Физика и техника полупроводников* 2000; 34(1): 113–116
6. Eremin V., Verbitskaya E., Li Z. Effect of radiation induced deep level traps on Si detector performance. *Nucl. Instrum. Meth. A* 2002;476(3):537–549.
7. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Lastovskii S.B., Wieck A. Equivalent circuit of silicon diodes subjected to high–fluence electron irradiation. *Technical Physics* 2010; 55(10): 1463–1471.
8. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Ermakova A.V., Tarasik, M.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A. et al.Impedance of reverse biased diodes irradiated with krypton ions with energy of 250 MeV. *Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review)* 2012; 88(7a): 312–314.
9. Barsoukov E., Macdonald J.R. (eds.) Impedance Spectroscopy: Theory Experiment and Applications. New York: Wiley; 2005. 595 p.
10. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Минск: БГУ; 2005. 130 с.
11. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Skuratov V.A., Wieck A. Kinetics of reverse resistance recovery of silicon diodes: The role of the distance the metallurgical p^+n-junction – defect layer formed by 250 MeV krypton implantation. *Physica B* 2009; 404 (23-24): 4667–4670.
12. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Tarasik M.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Skuratov V.A. et al. Effects of fluences of irradiation with 107 MeV krypton ions on the recovery charge of silicon p^+n-diodes. *Acta Physica Polonica A* 2011; 120(1): 111–114.
13. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Lastovskii S.B., Skuratov V.A. et al. Impedance and barrier capacitance of silicon diodes implanted with high-energy Xe ions. *Microelectron. Reliab*. 2010; 50(6):**Ошибка! Закладка не определена.** 813–820.
14. Ziegler J.F. SRIM-2003. *Nucl. Instrum. Meth. B* 2004;219-220:1027–1036.
15. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Нья В.К., Шпаковский С.В., Филипеня В.А., Ластовский С.Б. и др. Радиационные дефекты в кремниевых диодах, облученных ионами висмута с энергией 700 МэВ. *Вестник БГУ. Серия 1: Физика, Математика, Информатика*. 2014; 2: 7–13.
16. Milnes A.G. Deep Impurities in Semiconductors. New York: Wiley; 1973. 526 p.

References

1. Ng K.K. Complete Guide to Semiconductor Devices. New York: Wiley; 2002. xxiv+740 p.
2. Nastasi M., Mayer J.W. Ion Implantation and Synthesis of Materials. Berlin: Springer; 2006. 263 p.
3. Kozlovski V., Abrosimova V. Radiation Defect Engineering. Singapore: World Scientific; 2005. 253 p.
4. Nicollian E.H., Goetzberger A. The Si-SiO_2 interface – electrical properties as determined by metal-insulator-silicon conductance technique. *Bell Syst. Tech. J.* 1967; 46(6):1055–1133.
5. Lebedev A.A, Lebedev A.A, Davydov D.V. Capacitance measurements for diodes in the case of strong dependence of the diode-base series resistance on the applied voltage. *Semiconductors* 2000; 34(1): 115–118.
6. Eremin V., Verbitskaya E., Li Z. Effect of radiation induced deep level traps on Si detector performance. *Nucl. Instrum. Meth. A* 2002; 476(3): 537–549.
7. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Lastovskii S.B., Wieck A. Equivalent circuit of silicon diodes subjected to high–fluence electron irradiation. *Technical Physics* 2010; 55(10): 1463–1471.
8. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Ermakova A.V., Tarasik, M.I. Shpakovski S.V., Filipenia V.A. et al.Impedance of reverse biased diodes irradiated with krypton ions with energy of 250 MeV. *Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review)* 2012; 88(7a): 312–314.
9. Barsoukov E., Macdonald J.R. (eds.) Impedance Spectroscopy: Theory Experiment and Applications. New York: Wiley; 2005. 595 p.
10. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I. Fundamentals of Impedance Spectroscopy of Composites. Minsk: Belarusian State University; 2005. 130 p. (In Russian).
11. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Skuratov V.A., Wieck A. Kinetics of reverse resistance recovery of silicon diodes: The role of the distance the metallurgical p^+n-junction – defect layer formed by 250 MeV krypton implantation. *Physica B* 2009; 404 (23-24): 4667–4670.
12. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Tarasik M.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Skuratov V.A. et al. Effects of fluences of irradiation with 107 MeV krypton ions on the recovery charge of silicon p^+n-diodes. *Acta Physica Polonica A* 2011; 120(1): 111–114.
13. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Shpakovski S.V., Filipenia V.A., Lastovskii S.B., Skuratov V.A. et al.Impedance and barrier capacitance of silicon diodes implanted with high-energy Xe ions. *Microelectron. Reliab*. 2010; 50(6): **Ошибка! Закладка не определена.**813–820.
14. Ziegler J.F. SRIM-2003. *Nucl. Instrum. Meth. B* 2004; 219-220: 1027–1036
15. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Nha V.Q., Shpakouski S.V., Filipenya V.A., Lastovskii S.B. et al.Radiation defects in silicon diodes irradiated by bismuth ions with energy of 700 MeV. *BSU Bulletin: Physics, Mathematics, Informatics* 2014; 2: 7–13. (In Russian).
16. Milnes A.G. Deep Impurities in Semiconductors. New York, Wiley; 1973. 526 p.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+, И Xe^+

А.А. Дешковская
Белорусский государственный экономический университет
пр. Партизанский 26, 220070 Минск, Беларусь, aldesch@mail.ru

Данная работа является продолжением серии исследований, проводимых автором по ионно-лучевому синтезу стекол (синтезу стекла в стекле). Изучена возможность создания двухкомпонентных стекол типа mR_xO_y-$nSiO_2$ внутри исходных кварцевых стекол (R- химический элемент внедренной примеси). Имплантируемые ионы: Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+, Xe^+. Энергия ионов 30-300 КэВ, флюэнс 10^{15} – 10^{18}см$^{-2}$, плотность тока <1мкА/см^2. Для анализа модифицированных слоев стекол использовались спектроскопические методы (ИКСО) и (МНПВО). Рельеф поверхности образцов изучался с помощью атомного силового микроскопа (AFM). За меру химического взаимодействия внедренных примесей с атомами стекла принята величина частотного сдвига максимума основной полосы при 1122 см$^{-1}$ в ИКСО.

Ключевые слова: ионная имплантация; ионно-лучевой синтез; ионно-синтезированные слои.

SPECTRAL PECULIARITIES OF ION-MODIFICATED LAYERS IN QUARTZ GLASSES AFTER Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+, AND Xe^+ IMPLANTATION

Alla Deshkovskaya
Belarusian State Economic University
26 Partizansky Ave., 220070 Minsk, Belarus, aldesch@mail.ru

This work is a continuation of a series of studies conducted by the author on the ion-beam synthesis of glasses (the synthesis of glass in glass).

As a result of implantation of ions Cr^+, Ag^+, In^+, Ar^+ and Xe^+ into initial quartz glasses at different depth from the surface in them there have been formed the layers of two-component glasses of the type mR_xO_y-$nSiO_2$, where R is chemical element of implanted impurities. Energy of the bombarding was 30–300 KeV with fluence of 10^{15} – 10^{18}cm^{-2}, current density < 1 μA/ cm^2.

To receive information of the presence of ion-beam synthesis was used spectroscopic methods IRRS and FTIR. In spectral area 400–1900 cm^{-1} silicate glasses have two characteristic bands: with maxima at 1121 cm^{-1} and 475 cm^{-1}. The first band from them characterized valence bond oscillation Si-O-Si, and second band – deformational oscillations of bond Si-O. Them position and intensity are very sensitive to any change of environment of atomic grouping Si-O-Si. Therefore, these bands of reflection have the greatest interest for studying ion synthesis. The shift observed simultaneously with decrease of intensity of the maximum of basic band at 1121 cm^{-1} into long-wave area after implantation is the indication of chemical interaction of introduced impurities with environment i.e. it indicates the presence of ion synthesis in quartz glass. The efficiency of ion-beam synthesis increase with increase of ions fluence and energy. By studying of glasses surface relief by means of AFM was found spherical area. Them quantity and size increase with increase of fluence.

Keywords: ionic implanting; ion-beam synthesis; ion-synthesized layers*.*

Введение

Сложные физико-химические процессы, возникающие в стеклах, подверженных ионной бомбардировке (ИБ), приводят не только к изменению элементного состава приповерхностного слоя, но и к изменению его структуры и свойств. В зависимости от режима ИБ ее результатом может быть осаждение атомов на поверхности стекла, распыление атомов стекла, а также проникновение ионов вглубь приповерхностного слоя. В последнем случае внедренные ионы могут взаимодействовать с окружающими атомами стекла, встраиваясь в его структурную сетку, образуя новые связи, что приводит к ионно-лучевому синтезу. Идея о возможности осуществления ионно-лучевого синтеза в стеклах с участием любых элементов Периодической системы впервые была высказана автором в 1979 г. [1] и реализована в последующих исследованиях. При этом в стеклах был обнаружен ряд эффектов, сопутствующих ионной бомбардировке, а именно:

1) ионно-стимулированная ликвация, аналогичная происходящей в стеклах, полученных традиционным термическим синтезом (варкой) [2];

2) ионно-стимулированный эффект дальнодействия – аномально глубокое проникновение радиационных нарушений в стеклах, подверженных ИБ, результатом которых является экспериментально наблюдаемые изменения свойств обратной (по отношению к облучаемой) стороны образца [3-5]. Причина наблюдаемого эффекта состоит в том, что в процессе набора дозы в стекле возникают знакопеременные напряжения, распространяющиеся в глубь образца в направлении ионного пучка в виде ударных волн, которые, достигнув обратной стороны образца и многократно отражаясь от нее, приводят к накоплению структурных нарушений в стекле, вызывая локальные уплотнения [5];

3) ионно-стимулированный синтез стекла в стекле, т.е. послойный синтез в исходном стекле слоев других стекол с любым качественным и количественным сочетанием компонентов, в том числе и с участием инертных элементов, что в условиях традиционного синтеза, как известно, невозможно [6].

По сравнению с режимом атомного распыления и осаждения (конденсации) ИБ стекол в режиме имплантации представляет большой интерес, поскольку сильнее других влияет на оптические и механические свойства стекол.

В связи с этим, и с научной, и практической стороны представляет интерес исследование новых возможностей использования широкого ряда химических элементов Периодической системы в качестве имплантируемых в стекла для их целенаправленной модификации.

Основная часть

Данная работа является продолжением серии исследований, проводимых автором по ионно-лучевому синтезу стекол (синтезу стекла в стекле). Целью данного исследования является получение и изучение ионно-синтезированных слоев двухкомпонентных стекол типа mR_xO_y-$nSiO_2$ (R - химический элемент внедренной примеси) внутри исходного кварцевого стекла (SiO_2).

Исследования проводились на опытных образцах кварцевых стекол, изготовленных в виде плоскопараллельных полированных пластин 10x10x5 мм^3 или дисков диаметром 10 мм толщиной 1 мм. В качестве бомбардирующих частиц использовались однозарядные ионы Cr+, Ag+, In+, Ar+ и Xe+. Энергия ионов 30-300 КэВ, флюэнс 10^{15}-10^{18}см$^{-2}$, плотность тока менее 1 мкА/см^2. Ионной бомбардировке в режиме имплантации подвергалась одна из сторон образцов. Концентрационные профили внедренных примесей и выделенной в упругих соударениях энергии определялись заранее с целью выбора оптимальных параметров ИБ.

Для анализа модифицированных слоев стекол использовались спектроскопические методы и атомный силовой микроскоп (AFM). Анализировались ИК спектры внешнего отражения (ИКСО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Выбор этих методов обусловлены тем, что силикатные стекла в интервале 400 -1900 см$^{-1}$ имеют две характерные полосы: более интенсивную с максимумом вблизи 1120 см$^{-1}$ (валентные колебания связи Si-O-Si) и менее интенсивную вблизи 480 см$^{-1}$ (деформационные колебания связи Si-O). В спектрах МНПВО этим полосам внешнего отражения соответствуют полосы вблизи 1140 и 485 см$^{-1}$. Положение и интенсивность этих полос в спектрах отражения и МНПВО очень чувствительны к изменению ближайшего окружения атомной группировки Si-o-Si [7]. Поскольку в процессе ИБ это окружение меняется, то, соответственно, меняется и положение указанных полос. Метод МНПВО использовался для получения информации о свойствах имплантированных слоев, находящихся на разной глубине от поверхности. Метод МНПВО особенно полезен, когда необходимо без разрушения образца получить информацию о свойствах тонких имплантированных слоев, находящихся на различной глубине от поверхности. Обычные спектры поглощения такую информацию дать не могут.

Для регистрации ИКСО использовался спектрофотометр «Perkin-Elmer-180» с приставкой для отражения излучения. Угол падения ИК излучения на образец – 20°. Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре «UR-20» с использованием призмы из KRS-5 с углом 60^0.

Глубина проникновения ИК излучения для анализируемой полосы при 1140 см$^{-1}$ спектра МНПВО составляла 1,03 мкм, а для краев спектра при 400 и 1900 см$^{-1}$, соответственно, 3 и 0,6 мкм. Погрешность определения максимума полосы при 1121 и 1140 см$^{-1}$ менее 0,5 см$^{-1}$.

Ранее было показано [8-9], что если ионное внедрение сопровождается ионным синтезом, то в отличие от атомного распыления, максимумы анализируемых полос в ИКСО (минимумы в спектрах МНПВО) смещаются в низкочастотную область. Величина частотного сдвига основной полосы была принята за меру химического взаимодействия внедренных примесей с окружением. Изучая положение основных полос в ИКСО и МНПВО при различных условиях ИБ (энергия, флюэнс, вид ионов), можно получить информацию о наличии и эффективности ионного синтеза.

На рис 1. в качестве примера приведены ИК спектры отражения и МНПВО кварцевого стекла до и после имплантации ионов Cr$^+$.

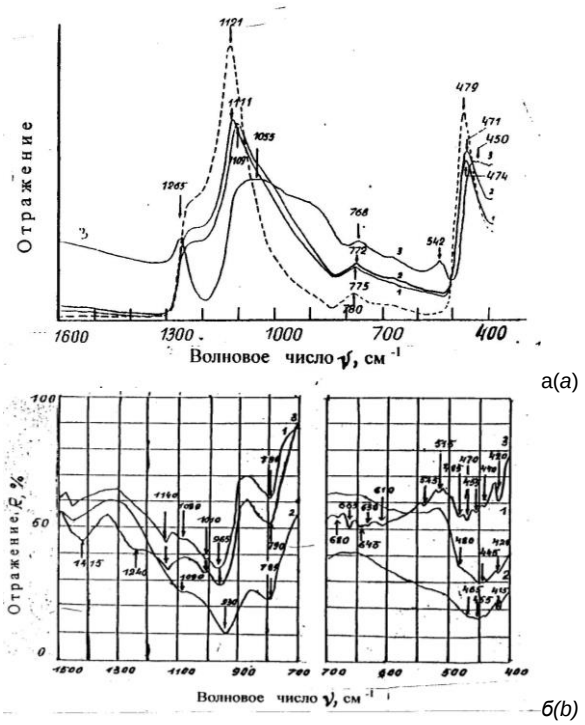


Рис. 1. ИК спектры отражения (а) и МНПВО (б) кварцевых стекол до и после имплантации ионов Cr+:а) исходный образец (1 - импл.: E=200 КэВ, Ф=2×10^{17}см$^{-2}$; 2 - импл.: E=200 КэВ, Ф=3×10^{17}см$^{-2}$; 3 - импл.: E=200 КэВ, Ф=5×10^{17}см$^{-2}$, б) 1-обратная сторона образца после импл.; 2 - импл.: E=200 КэВ, Ф=5×10^{17}см$^{-2}$; 3 - исходный образец (до импл.)

Fig. 1. IR reflection spectra (*a*) and spectra FTIR (*b*) in Cr$^+$ - implanted quartz glasses before and after implantation: a) initial probe (1 – impl.: E=200 KeV, F=2×10^{17} cm^{-2}; 2 – impl. : E=200 KeV, F=3×10^{17} cm^{-2}; 3 – impl.: E=200 KeV, F=5×10^{17} cm^{-2}; b) 1 – reverse side (after impl.); 2 – impl.: E=200 KeV, F = 1.5×10^{17} cm^{-2}; 3 – initial (before impl.)

Максимумы основных полос смещаются в сторону низких волновых чисел. Это смещение усили-

вается с ростом флюэнса и энергии бомбардирующих частиц, что указывает на усиление эффективности протекания ионного синтеза в стекле. Из рис.1 также видно, что интенсивность максимумов основных полос снижается с ростом флюэнса, что обусловлено разрывами связей в группировке Si-O-Si в процессе ИБ. При высоком флюэнсе ($5*10^{17}$ $см^{-2}$) в ИКСО появляется новая полоса вблизи 900 $см^{-1}$, указывающая на интенсивное фазообразование с участием внедренных атомов хрома.

Значительные смещения основных полос наблюдались и в спектре МНПВО (рис. 1, б), что свидетельствует о наличии фазообразования в более глубоких слоях стекла.

Аналогичный характер спектральных изменений обнаружен в кварцевых стеклах после имплантации ионов Ag+, In+, Ar+, и Xe+. Это указывает на то, что и в этих случаях также протекает ионный синтез с участием внедренных частиц, в том числе ионов инертных элементов (Ar^+ и Xe^+). В табл.1 приведены некоторые величины частотных сдвигов для максимума главной полосы при 1121 $см^{-1}$ в ИКСО исследованных стекол после имплантации.

Табл.1. Влияние параметров ИБ на величину частотного сдвига ($\Delta\nu_{1122}$) полосы ИКСО в кварцевом стекле после имплантации различных ионов.

Tabl. 1. Influence of ion-beam parameters on value frequency shift of band in IRRS in quartz glass after ion implantation.

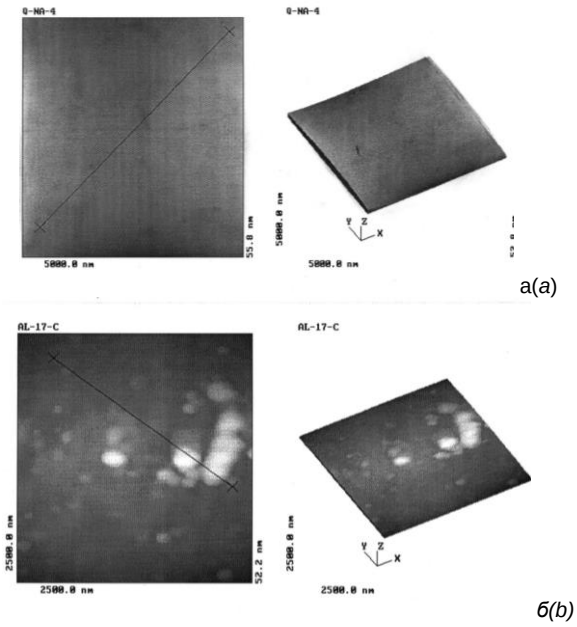
Импл. ион	Энергия, кэВ	Флюэнс, $см^{-2}$	Частотный сдвиг, $\Delta\nu$ $_{1122см^{-2}}$
Cr^+	200	2×10^{17}	10
	200	3×10^{17}	12
	200	5×10^{17}	66
Ag^+	200	6×10^{17}	12
	200	10^{18}	15
In^+	30	6.2×10^{16}	2
	200	6×10^{17}	7
Ar^+	120	6×10^{15}	1
	120	6×10^{16}	5
	120	6×10^{17}	5
	200	6×10^{15}	8
	300	6×10^{15}	16
Xe^+	30	1.5×10^{17}	2

При изучении рельефа имплантированных поверхностей образцов с помощью AFM (рис. 2) во всех случаях наблюдались сферические микрообласти, размер и количество которых возрастали с ростом флюэнса.

Эти области свидетельствуют о протекании структурных изменений (фазообразований) в приповерхностном слое стекла под действием ИБ, и подтверждают выводы, сделанные на основе спектроскопических исследований.

Заключение

В работе были успешно использованы метод ИКСО одновременно с методом МНПВО для получения информации о наличии ионного синтеза в стеклах и о его эффективности.



а(*а*)

б(b)

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности кварцевого стекла AFM: а - исходный образец; б - после имплантации ионов Xe+ (E = 30 кэВ, Ф= $1.5\times10^{17}см^{-2}$)

Fig. 2. Electron-microscopy photograph (AFM) on quartz glass surface: a) initial sample and; b) after Xe^+ - implantation (E = 30 keV, F = 1.5×10^{17} cm^{-2})

Проведенные исследования показали, что ИБ в режиме имплантации приводит к ионно-лучевому синтезу, в результате которого внутри исходного кварцевого стекла образуются слои двухкомпонентных стекол типа mR_xO_y-$nSiO_2$, где R – химический элемент, в том числе и инертный.

Установлено, что имплантация вызывает эффект просветления, т.е. снижения интенсивности отражения ИК-излучения от легированной стороны по сравнению с исходной. Замечено, что эффект просветления усиливается с ростом флюэнса и энергии имплантированных ионов.

Автор выражает благодарность В.П. Комару, Э. Рихтеру и И.В. Скорнякову за помощь при проведении экспериментов.

Библиографические ссылки

1. Deschkowskaja A. Uber die moglichkeiten und Perspektiven der Synthese des glases in den glas unten der wirkung der Ionenbombardierung. *Journ. of Non-Cryst. Solids* 1980; 38-39: 63-67.
2. Deschkovskaya A., Richter E., Komar V. Ion-beam stimulate phase formation in fused silica. *Surf. And Coating-Techn.* 2002; 158-159: 508-512.
3. Дешковская А.А. Исследование эффекта дальнодействия в имплантированных стеклах методом экзоэлектронной спектроскопии. Тез. II Всесоюзн. симпоз. «Экзоэлектронная эмиссия и ее применение», (май 1980 года), г. Мосва. Москва: Издательский центр МГУ; 1982. С. 32.
4. Deschkovskaya A., Richter E. The profiles of microhardnes ion-beam modificated silicate glasses. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 9 Intern. Conf., Minsk, Belarus, (September 20-22, 2011), Minsk. Minsk: BSU; 2011.P. 213-215.
5. Deschkovskaya A. Investigation of long-range effect in glasses after ion implantation. In book: Anischik V.M., ed-

itor. Proceed. of 12 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 19-22, 2017), Minsk. Minsk: BSU; 2017. P. 93-96.
6. Deschkovskaya A. Ion beam synthesis of glasses. Phys. Chem. glasses, *Eur. J. Glass. Sci. Techn. B.* August, 2008 (49), 188-191.
7. Сидоров Т.А. Колебательные спектры трехкомпонентных силикатных стекол и роль химических элементов в структуре стекла. *Журнал прикладной спектроскопии* 1967; 3(7): 376-381.
8. Дешковская А.А., Комар В.П., Скорняков И.В. Спектроскопическое исследование приповерхностных слоев стекла, модифицированных ионной имплантацией. *Физика и химия стекла* 1984; (10): 586-591.
9. Deschkovskaya A., Komar V., Skornyakov I. Spectroscopic study of fused silica after ion beam modification. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 11 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 23-25, 2015), Minsk. Minsk: BSU; 2015. P. 200-203.

References

1. Deschkowskaja A. Uber die moglichkeiten und Perspektiven der Synthese des glases in den glas unten der wirkung der Ionenbombardierung. *Journ. of Non-Cryst. Solids* 1980; 38-39: 63-67.
2. Deschkovskaya A., Richter E., Komar V. Ion-beam stimulate phase formation in fused silica. *Surf. And Coating-Techn.* 2002; 158-159: 508-512.
3. Deshkovskaja A.A. Issledovanie jeffekta dal'nodejstvija v implantirovannyh steklah metodom jekzojelektronnoj spektroskopii. Materialy II Vsesojuzn. simpoz. «Jekzojelektronnaja jemissija i ee primenenie», Moscow, (maj 1980 goda), g. Moscow. Moscow: Izdatel'skij centr BGU; 1982. S. 32. (In Russian).
4. Deschkovskaya A., Richter E. The profiles of microhardnes ion-beam modificated silicate glasses. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 9 Intern. Conf., Minsk, Belarus, (September 20-22, 2011), Minsk. Minsk: BSU; 2011. P. 213-215.
5. Deschkovskaya A. Investigation of long-range effect in glasses after ion implantation. In book: V.M. Anischik, editor. Proceed. of 12 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 19-22, 2017), Minsk. Minsk: BSU; 2017. P. 93-96.
6. Deschkovskaya A. Ion beam synthesis of glasses. Phys. Chem. glasses, *Eur. J. Glass. Sci. Techn. B.* August, 2008 (49), 188-191.
7. Sidorov T.A. Kolebatel'nye spektry trekhkomponentnykh silikatnykh stekol i rol' khimicheskikh elementov v strukture stekla. Zhurnal prikladnoy spektroskopii 1967; 3 (7): 376-381. (In Russian).
8. Deshkovskaya A.A., Komar V.P., Skornyakov I.V. Spektroskopicheskoe issledovanie pripoverkhnostnykh sloev stekla, modifitsirovannykh ionnoy implantatsiey. Fizika i khimiya stekla 1984; (10): 586-591. (In Russian).
9. Deschkovskaya A., Komar V., Skornyakov I. Spectroscopic study of fused silica after ion beam modification. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 11 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 23-25, 2015), Minsk. Minsk: BSU; 2015. P. 200-203.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ГЛУБИНЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ

Н.М. Казючиц[1)], О.В. Королик[1)], М.С. Русецкий[1)], В.Н. Казючиц[1)], Н.С. Кирилкин[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kazuchits@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by,*
[2)]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, kirilkin@jinr.ru*

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы накопление и распределение радиационных повреждений в алмазе, имплантированном ионами Xe с энергией 167 МэВ. Вследствие радиационного повреждения алмазной решетки доминирующая линия КРС 1332 см$^{-1}$ уменьшилась по интенсивности, ассиметрично уширилась и сместилась к меньшим частотам. С ростом флюенса облучения наблюдалось также уширение и низкочастотное смещение линий КРС от собственных дефектов в имплантированном слое. Установлена критическая концентрация вакансий, соответствующая аморфизации алмаза при облучении ионами Xe с энергией 167 МэВ. Показаны распределения напряжений за имплантированным слоем.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; радиационные дефекты; комбинационное рассеяние света.

DEPTH PRIFILES OF RAMAN SCATTERING LINES IN DIAMONDS IRRADIATED WITH XENON IONS

Nikolai Kazuchits[1)], Olga Korolik[1)], Mikhail Rusetsky[1)], Vasili Kazuchits[1)], Nikita Kirilkin [2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kazuchits@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by,*
[2)]*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru*

Accumulation of radiation damage and their depth profiles in diamonds implanted with 167 MeV xenon ions were studied using Raman scattering. Due to the radiation damage, dominating Raman line (1332 cm^{-1}) decreased, asymmetrically broadened and shifted to lower frequencies. Raman lines associated with intrinsic defects demonstrate broadening and low-frequency shift with irradiation fluence increase. Critical vacancy concentration for diamond amorphization by 167 MeV xenon ions was determined. The stresses propagating behind the implanted layer to the sample depth were detected.

Keywords: diamond; ion implantation; radiation-induced defects; Raman scattering.

Введение

Характеристики центров комбинационного рассеяния света (КРС) очень чувствительны к структурным нарушениям в алмазе [1, 2] и могут быть использованы при исследовании облученных ионами слоев.

Цель работы – экспериментальное исследование накопления и распределения радиационных повреждений в алмазе, облученном ионами Xe с энергией 167 МэВ.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали полированные (100) пластины синтетического алмаза, выращенного методом высоких давлений и высоких температур в ООО «АдамасИнвест» [3]. Пластины облучали ионами Xe с энергией 167 МэВ в ОИЯИ (г. Дубна) на ускорителе ИЦ-100 в диапазоне флюенсов $1.0\cdot10^{10}$ – $8.15\cdot10^{14}$ см$^{-2}$. Спектры КРС регистрировали по схеме обратного рассеяния микрорамановским спектрометром Nanofinder High End (LOTIS TII Japan-Belarus), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. КРС возбуждали в пятне диаметром около 1 мкм излучением лазеров с длинами волн 473 и 532 нм мощностью 4 и 10 мВт, соответственно. Распределения характеристик КРС вдоль траектории ионов (координата X) измеряли на полированных поперечных сечениях алмазных пластин с заглублением области возбуждения (координата Z) на 1.5 и 5 мкм. Максимальное спектральное разрешение (0.25см$^{-1}$) достигали при использовании решетки Эшелле. Измерения проводили при комнатной температуре.

Расчеты потерь энергии ионов Xe при торможении в алмазной матрице, профилей распределения вакансий углерода и внедренной примеси были выполнены с использованием программного пакета TRIM-2000. Согласно расчетам, средний пробег ионов Xe с энергией 167 МэВ в алмазе составляет 10.67 мкм, средний разброс пробега – 0.44 мкм. Рассчитанная максимальная концентрация вакансий углерода находится на глубине 10.45 мкм.

Результаты и их обсуждение

Спектры КРС структурно совершенных алмазов содержали одну узкую (FWHM около 1.6 см$^{-1}$) линию 1332 см$^{-1}$, соответствующую однофононному рассеянию в алмазе [4]. После облучения ионами Xe интенсивность основной линии уменьшилась, в спектрах появились дополнительные линии, связанные как с КРС, так и с фотолюминесценцией (ФЛ). С ростом флюенса облучения появились и росли широкие полосы КРС при 400 см$^{-1}$, 1220 см$^{-1}$, характерная серия узких линий КРС на участке 1400-1900 см$^{-1}$, линия ФЛ при 3530 см$^{-1}$. Серию узких линий на участке 1400-1900 см$^{-1}$, наблюдали в

спектрах КРС облученных ионами [1, 5] и нейтронами [6] алмазов. Наиболее интенсивные линии при 1500 и 1635 см$^{-1}$ связали [1], соответственно, с вакансиями и собственными междоузлиями. Широкие полосы в окрестности 400 см$^{-1}$ и 1220 см$^{-1}$ наблюдали в спектрах КРС облученных алмазов и были отнесены к аморфным включениям [1, 5]. Линия 3530 см$^{-1}$ (743 нм) отнесена к ФЛ центру GR1 – вакансия в нейтральном зарядовом состоянии [2].

Эволюция спектров КРС в облученном слое с глубиной показана для флюенса $8.15\cdot10^{14}$ см$^{-2}$ на рисунке 1. Рост радиационного повреждения алмазной решетки с глубиной вызывал падение интенсивности и уширение всех линий КРС. В окрестности максимального разупорядочения (около 9 мкм) исчезли основная линия КРС 1332 см$^{-1}$ и линии от собственных дефектов. Спектр КРС состоял только из полос при 400, 1220 см$^{-1}$, связанных с аморфными включениями, и появившейся широкой полосы при 1530 см$^{-1}$ от аморфного графита [1, 7]. На глубине более 10 мкм широкие полосы КРС исчезли, появилось рассеяние при 1332 см$^{-1}$ от неповрежденного имплантацией алмаза. Полоса при 1530 см$^{-1}$ от аморфного углерода была зарегистрирована на глубине 9.5 мкм также и для флюенса $3.55\cdot10^{14}$ см$^{-2}$. Состоянию аморфизации соответствовала концентрация накопленных вакансий более $1\cdot10^{22}$ см$^{-3}$.

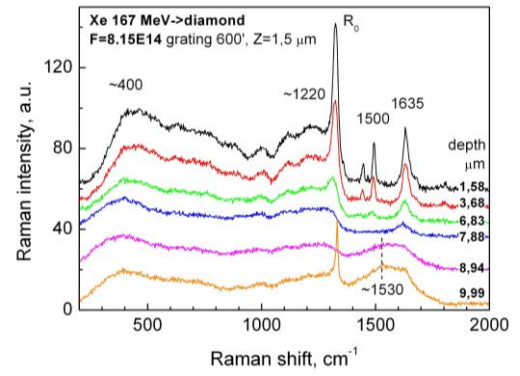


Рис. 1. Эволюция спектров КРС с глубиной в облученном ионами Xe слое

Fig. 1. Raman spectra evolution with depth in diamond irradiated with Xe ions

На рисунках 2а и 2б показаны, соответственно, изменения спектрального положения и ширины линии 1332 см$^{-1}$ вдоль облученного слоя. Обозначенному на рисунке 2б аморфному слою соответствует область регистрации полосы 1530 см$^{-1}$ в спектрах КРС. Распределения положения и ширины основной линии КРС коррелируют с рассчитанным профилем распределения вакансий углерода и, следовательно, отражают распределение радиационных повреждений. Из рисунков видно монотонное уширение и сдвиг спектрального положения линии 1332 см$^{-1}$ с глубиной (с ростом радиационных повреждений). Скорость изменения ширины и спектрального положения выше в окрестности проективного пробега, чем в приповерхностном слое. Максимальное уширение основной линии КРС на границе с аморфным слоем составляет около 60 см$^{-1}$, а максимальный низкочастотный сдвиг – около 20 см$^{-1}$. При этом значения ширины и сдвига основной линии в приповерхностном слое как бы "насыщаются" и не меняются. Максимальное уширение в приповерхностном слое составляет около 20 см$^{-1}$, а максимальный низкочастотный сдвиг – не более 5 см$^{-1}$. Отсутствие изменений в приповерхностном распределении характеристик линии 1332 см$^{-1}$ после достижения аморфизации может быть следствием частичной релаксации напряжений в облученном слое после образования аморфной прослойки и нарушения целостности связей в кристаллической решетке.

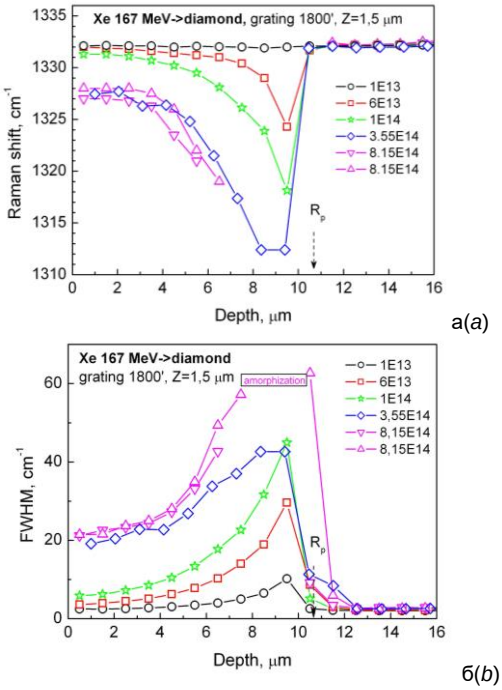


Рис. 2. Распределение характеристик линии 1332 см$^{-1}$ в облученном ионами Xe слое: а - спектральное положение; б - ширина

Fig. 2. Distribution of the characteristics of line 1332 cm^{-1} in the irradiated layer: *a* – Raman shift; *b* – FWHM

Низкочастотный сдвиг основной линии КРС соответствует расширению кристаллической решетки алмаза. Согласно [8], сдвиг линии 1332 см$^{-1}$ линейно связан с упругими напряжениями σ, величину которых в направлении <001> можно оценить как $\sigma = 0.49\cdot[ГПа/см^{-1}]\cdot\Delta\nu\ [см^{-1}]$, где $\Delta\nu$ – сдвиг спектрального положения линии 1332 см$^{-1}$ относительно неповрежденного алмаза. С учетом приведенного выражения, величина упругих напряжений для флюенса $3.55\cdot10^{14}$ см$^{-2}$ на глубине максимального дефектообразования составляет около 10 ГПа.

На рисунке 3 показаны изменения спектрального положения и ширины линии 1332 см$^{-1}$ за облученным слоем. Спектры КРС были измерены с заглублением области возбуждения на 5 мкм и разрешением 0.25 см$^{-1}$. Значения положения 1331.9 см$^{-1}$ и ширины 1.59 см$^{-1}$ основной линии КРС до облучения показаны пунктиром. Как видно из рисунков 2а и 3а, низкочастотное смещение линии 1332 см$^{-1}$ за облученным слоем резко уменьшилось, приближаясь к значению до облучения. Для относительно небольших флюенсов (не более

$1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$) расширенное состояние решетки постепенно уменьшается с глубиной, достигая значений до облучения на расстоянии около 60-70 мкм от облученной поверхности. Распределение напряжений за пробегом для больших флюенсов приблизительно одинаковое: расширение решетки сменяется ее сжатием на глубине около 3Rp с последующим ростом напряжений сжатия до глубины 6-7Rp. Далее с глубиной напряжения сжатия монотонно релаксируют, но не достигают значения до облучения даже на необлученной стороне образцов. Вблизи необлученной поверхности пластин сжатие решетки несколько возрастает.

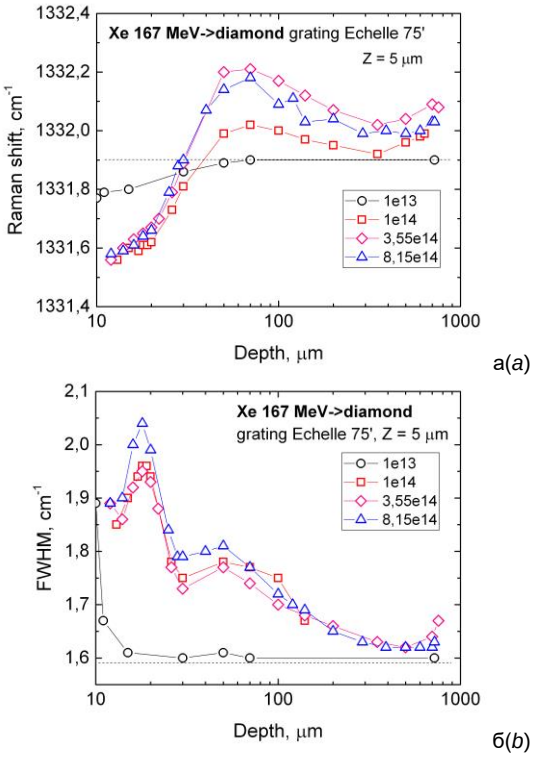


Рис. 3. Распределение характеристик линии 1332 см$^{-1}$ за пробегом ионов Xe: а - спектральное положение; б – ширина. Область возбуждения КРС заглублена на 5 мкм под поверхностью

Fig. 3. Distribution of the characteristics of the 1332 cm^{-1} line behind projective run of Xe ions: *a* - Raman shift; *b* - FWHM. The excitation is a 5 μm below the surface

Показанные на рисунке 3б изменения ширины линии 1332 см$^{-1}$ за пробегом синхронизованы с распределением напряжений.

Заключение

Расширение кристаллической решетки алмаза в облученном ионами Xe 10 мкм слое приводит к тангенциальным напряжениям, которые вызывают деформацию (изгиб) всей алмазной пластины. В неповрежденной части пластины алмазная решетка находится под действием чередующихся растягивающих и сжимающих напряжений, «компенсирующих» в целом расширение решетки в облученном слое.

Библиографические ссылки / References

1. Kalish R., Reznik A., Prawer S., Saada D., Adler J. Ion implantation induced defects in diamond and their annealing: experiment and simulation. *Physica Status Solidi (a)* 1999; 174(1): 83-99.
2. Zaitsev A.M. High energy ion implantation into diamond and cubic boron nitride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1991; 62(1): 81-98.
3. Kazyuchits N.M., Konovalova A.V., Azarko I.I., Yakotsuk F.F., Bogdanov I.N., Kabak Y.K. Effect of synthesis conditions on the impurity composition of STM Almazot diamond single crystals. *Inorganic Materials* 2014; 50(2): 130-135.
4. Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1999; 11(24): 4767-4774.
5. Poklonskaya O.N., Vyrko S.A., Khomich A.A., Averin A.A., Khomich A.V., Khmelnitsky R.A., Poklonski N.A. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons. *Journal of Applied Spectroscopy* 2015; 81(6): 969-977.
6. Khomich A.V., Khmelnitskii R.A., Hu X.J., Khomich A.A., Popovich A.F., Vlasov I.I., et al. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermophysical properties of CVD diamond films. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013; 80(5): 707-714.
7. Brunetto R., Baratta G.A., Strazzulla G. Amorphization of diamond by ion irradiation: a Raman study. *Journal of Physics: Conference Series* 2005; 6(1): 120-125.
8. Ahmed F., Durst K., Rosiwal S., Fandrey J., Schaufler J., Göken, M. In-situ tensile testing of crystalline diamond coatings using Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology* 2009; 204(6-7): 1022-1025

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЯ ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗУЕМЫХ ПУЧКАМИ ИОНОВ В НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ

А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий
Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Характеристики поля дефектов, образуемых пучками ионов H^+, He^+ и Ar^+ с энергией ионов E = 500 кэВ в нитридных покрытиях TiN, CrN, AlN, $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$ определяются с помощью программного пакета SRIM2000. Отмечается, что, в отличие от нейтронного излучения, приводящего к распуханию и общей деградации материала за счет многократных рассеяний нейтронов на атомах мишени, облучение ионами может вызывать флекинг, блистеринг и расслоение мишени на глубинах, близких к среднему проективному пробегу ионов. Показано, что такие виды разрушения являются основными при облучении нитридов легкими ионами H^+ и He^+, тогда как при облучении тяжелыми ионами Ar^+ картина повреждения близка к возникающей при нейтронном облучении. Обсуждаются условия, при которых данные, рассчитанные с помощью пакета SRIM2000, могут быть использованы для определения критической плотности имплантированных ионов, вызывающей флекинг, без учета влияния диффузии ионов. Используя экспериментальные данные о величине критического флюенса пучка ионов, вызывающего флекинг, определена критическая плотность ионов He^+, имплантированных в покрытие TiN, при которой начинается флекинг. Полученные расчетные данные по плотности внедренных ионов и плотности дефектов, порождаемых ионами, позволяют выработать рекомендации по выбору сорта, энергии и флюенса потока ионов, моделирующих воздействие излучения ядернотехнических установок.

Ключевые слова: облучение ионами; моделирование нейтроного облучения; нитридные покрытия; междоузельные радиационные дефекты; флекинг, блистеринг.

CHARACTERISTICS OF THE FIELD OF DEFECTS FORMED BY ION BEAMS IN NITRIDE COATINGS

A.I. Kalinichenko, V.E. Strel'nitskij
National Science Centre "Kharkov Institute of Physics and Technology",
1 Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine

Characteristics of the field of defects formed by beams of H^+, He^+ Ar^+ ions with energy 500 keV in TiN, CrN, AlN, $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$ coatings are determined using SRIM2000. It is noted that, in contrast to neutron radiation, which leads to general degradation and swelling of material, ion irradiation can cause flaking, blistering and delamination at depths close to the average projective range of ions. It is shown that the specified types of damage are the main ones when nitrides are irradiated with light H^+ and He^+ ions, whereas when irradiated with Ar^+ ions, the damage picture is close to that caused by neutron irradiation. The conditions are discussed under which the calculated data can be used to determine critical density of implanted ions causing flaking without taking into account the influence of ion diffusion. Using experimental data on magnitude of critical fluence of ion beam, which causes flaking, the critical density of He^+ ions implanted into TiN coating was determined. The calculated data on density of implanted ions and density of defects generated by ions make it possible to work out recommendations on the choice of the type, energy and fluence of ion beam simulating effect of neutron radiation.

Keywords: ion irradiation; neutron irradiation modeling; nitride coatings; interstitial radiation defects; flaking; blistering.

Введение

Проблема обеспечения устойчивости структуры твэлов, оболочки которых подвержены воздействию высоких температур, коррозионному действию продуктов распада ядерного топлива и хладагента, а также облучению нейтронами, осколками деления и гамма-излучения, является актуальной. Возможности нержавеющей стали и циркония почти исчерпаны, и дальнейшее развитие ядерной энергетики требует разработки новых радиационно-стойких материалов. Такими перспективными материалами для ядерных реакторов, в частности для покрытия топливных стержней, представляются нитриды титана, хрома, алюминия, имеющие нанокристаллическую структуру.

Образование вакансионных пор и вакансионное распухание материалов можно считать наиболее важными факторами, определяющими стойкость элементов конструкций ядернотехнических установок, подвергающихся воздействию ядерного излучения. Эти эффекты приводят к макроскопическому изменению размеров и формы элементов конструкций активных зон ядерных реакторов и снижает ресурс эксплуатации. Предполагается, что вакансионное распухание происходит из-за избыточной концентрации вакансий по отношению к термически равновесной их концентрации, причём в увеличении их концентрации существенную роль играют инертные газы, которые стабилизируют состояние и снижают подвижность их миграции на стоки [1].

Моделирование дефектообразования при воздействии излучения ядерно-технических установок на конструкционные материалы с помощью пучка тяжелых ионов подразумевает возможность определения характеристик поля дефектов, образуемых ионами. Такую возможность представляет программный пакет SRIM [2]. Использование ионов инертных газов представляется предпочтительным, поскольку исключает образование химических соединений, усложняющих анализ условий, возникающих в материале мишени после облучения. Кроме того, они более адекватно воссоздают условия, возникающие в материале, находящемся в поле излучения ядерно-технической установки.

В настоящей работе программа SRIM2000 использовалась для определения характеристик поля дефектов, образуемых пучками ионов H^+, He^+ и Ar^+ с энергией ионов E = 500 KeV в нитридных покрытиях TiN, CrN, AlN, $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$.

Результаты расчетов и их обсуждение

В таблицах 1-3 приведены следующие характеристики:

ρ, г/см^3 – плотность покрытия;

l, мкм – средний проективный пробег иона;

Δl, мкм – продольный страгглинг пучка ионов;

N_D – полное число точечных дефектов, порождаемых ионом;

n_d, μm^{-1} - максимальная линейная плотность дефектов, порождаемых ионом вдоль направления влета, в расчете на один ион;

n_l , μm^{-1}- линейная плотность остановившихся ионов в максимуме распределения, в расчете на один ион;

$\bar{N}$ - среднее число смещений, в расчете на один атом, в слое толщиной l, рассчитываемое по формуле:

$$\bar{N} = \frac{N_D \Phi}{nl};$$

N_m - максимальное число смещений, в расчете на один атом, реализующаяся вблизи пика кривой плотности дефектов, рассчитываемая по формуле:

$$N_m = \frac{n_d \Phi}{n}.$$

Здесь $n = \rho / M$ - пространственная плотность атомов/молекул в покрытии, M – масса атома/молекулы вещества покрытия, Ф – флюенс пучка ионов. Во всех расчетах величин $\bar{N}$ и N_m флюенс пучка ионов предполагался равным Ф = $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$.

Эксперименты показывают, что существует критическая плотность имплантированных ионов C_f, при превышении которой начинаются флекинг и блистеринг - разрушение материала мишени, имеющее характер шелушения и образования волдырей (блистер). Разрушение происходит в области вблизи точки остановки ионов. Плотность ионов $C(t)$ вблизи максимума кривой распределения по длинам пробега определяется приближенным выражением:

$$C(t) = \frac{Jt}{\Delta R(t)}, \qquad (1)$$

J – плотность потока падающих ионов, t - время облучения, $\Delta R(t)$ - толщина слоя, в котором сосредоточены ионы к моменту времени t, которую можно оценить из выражения:

$$\Delta R = 2\sqrt{\Delta l^2 + Dt}. \qquad (2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии внедренных ионов в материале мишени, зависящий от температуры.

Величина флюенса Φ_f, при которой начинается флекинг, зависит от темпов имплантации, то есть,

Таблица 1. Характеристики поля дефектов, образуемых пучком ионов H^+ с энергией E = 500 keV в нитридных покрытиях

Table 1. Characteristics of the field of defects formed by H^+ ion beam with energy of E = 500 keV in nitride coatings

H^+, 500 keV	ρ, g/cm^3	l, μm	Δl, μm	n_l, μm^{-1}	N_d	n_d, μm^{-1}	$\bar{N}$, dpa	N_m, dpa
TiN	5.22	2.88	0.14	5.0	15	34	0.20	1.36
CrN	5.90	2.70	0.13	4.5	18	37	0.24	1.38
AlN	3.26	3.99	0,19	4.1	18	31	0.20	1.26
TiAlN	4.24	3.34	0.13	4.7	16	32	0.20	1.30
CrAlN	4.58	3.20	0.13	4.1	17	35	0.20	1.16

Таблица 2. Характеристики поля дефектов, образуемых пучком ионов He^+ с энергией E = 500 keV в нитридных покрытиях.

Table 2. Characteristics of the field of defects formed by He^+ ion beam with energy of E = 500 keV in nitride coatings.

He^+, 500 keV	ρ, g/cm^3	l, μm	Δl, μm	n_l, μm^{-1}	N_d	n_d, μm^{-1}	$\bar{N}$, dpa	N_m, dpa
TiN	5.22	1.06	0.11	5.0	145	420	5.4	16.8
CrN	5.90	1.04	0.11	4.3	167	500	6.0	18.6
AlN	3.26	1.44	0.10	5.3	147	360	4.3	17.6
TiAlN	4.24	1.22	0.11	4.7	145	410	4.8	16.2
CrAlN	4.58	1.20	0.10	4.8	157	450	5.0	17.2

Таблица 3. Характеристики поля дефектов. образуемых пучком ионов Ar^+ с энергией E = 500 keV в нитридных покрытиях.

Table 3. Characteristics of the field of defects formed by Ar^+ ion beam with energy of E = 500 keV in nitride coatings.

Ar^+. 500 keV	ρ. g/cm^3	l. μm	Δl. μm	n_l. μm^{-1}	N_d	n_d. μm^{-1}	$\bar{N}$. dpa	N_m. dpa
TiN	5.22	0.28	0.069	6	2823	11000	414	440
CrN	5.90	0.27	0.073	6	3400	14000	460	520
AlN	3.26	0.38	0.080	6	3000	10000	330	380
TiAlN	4.24	0.32	0.076	6	2886	10000	378	406
CrAlN	4.58	0.32	0.080	6	3167	11000	398	428

от плотности потока ионов J, а также от скорости миграции внедренных ионов. Действительно, подставляя в (1), (2) время облучения t = Ф/J, получаем уравнение для определения Φ_f:

$$C_f = \frac{\Phi_f}{2\sqrt{\Delta l^2 + D\frac{\Phi_f}{J}}},$$

откуда

$$\Phi_f = \frac{2DC_f^2}{J} + \sqrt{\left(\frac{2DC_f^2}{J}\right)^2 + 4\left(C_f \Delta l\right)^2}.$$

В случае $\frac{D}{J} >> \frac{\Delta l}{C_f}$ имеем:

$$\Phi_f = \frac{4DC_f^2}{J}. \qquad (3)$$

В этом случае зависимость критического флюенса от указанных параметров наиболее сильна.

В другом предельном случае:

$$\frac{D}{J} << \frac{\Delta l}{C_f} \quad (4)$$

имеем

$$\Phi_f = 2C_f \Delta l \,. \quad (5)$$

В этом случае критический флюенс минимален и не зависит от *J* и *D.*

Выражения (3) или (5) могут быть использованы для определения критической плотности внедренных ионов, при которой начинается флекинг. Однако на практике часто отсутствует информация о коэффициенте диффузии внедренных ионов в материале покрытия. С экспериментальной точки зрения более предпочтительным для определения критической плотности ионов является выражение (5), реализующееся при достаточно высоких плотностях потока ионов, удовлетворяющих условию (4). Экспериментальным подтверждением того, что условие выполняется, является неизменность величины критического флюенса Φ_c, при изменении плотности потока ионов. При выполнении этого условия можно пользоваться выражением (5) для определения критической плотности внедренных ионов, при которой начинается флекинг. Однако, ввиду приближенности исходных выражений (1), (2), полученная величина критической плотности C_f также является приближенной. Для получения более точной оценки мы воспользуемся соотношением:

$$C_f = \Phi_f n_l \,, \quad (6)$$

связывающим C_f с линейной плотностью остановившихся ионов в максимуме распределения n_l, которую предоставляет программный пакет SRIM2000.

Так, из экспериментов следует, что при облучении покрытия TiN 500 кэВ ионами He^+ флекинг начинается при флюенсе $\Phi_c = 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$, причем эта оценка не изменяется при изменении плотности потока *J* в довольно широких пределах [3]. Воспользовавшись данными таблицы 2, получаем для критической плотности внедренных ионов оценку $C_f = 10^{10} \mu m^{-3}$. Отметим, что критическая плотность ионов составляет 20% от плотности молекул покрытия TiN.

Среднее по пробегу и максимальное количества смещений на атом при этом составляют $\bar{N} = 5{,}4$ и $N_m = 16{,}8$, соответственно. В случае ионов H^+ количества смещений на атом при том же флюенсе и при той же плотности внедренных ионов в максимуме составляют $\bar{N} = 0{,}20$ и $N_m = 1{,}36$, то есть, 12-25 раз меньше.

В случае ионов Ar+ количества смещений на атом при том же флюенсе и, практически, при той же плотности внедренных ионов в максимуме составляют $\bar{N} = 414$ и $N_m = 440$, то есть, в 25-75 раз больше, чем в случае облучения ионами He^+.

Такой же порядок величин имеет число смещений на атом в других исследованных нитридных покрытиях (см. таблицы 1, 2, 3). Число смещений на атом при критическом флюенсе пучков ионов H^+ и He^+, при котором начинается флекинг, еще весьма далеко от значений ~100 dpa, при которых происходит образование вакансионных пор и вакансионное распухание металлов и сплавов [1].

Заключение

Методами компьютерного моделирования определены характеристики поля дефектов, образуемых пучками ионов H^+, He^+ и Ar^+ с энергией ионов *E* = 500 кэВ в нитридных покрытиях TiN, CrN, AlN, $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$. Показано, что основными видами разрушения при облучении нитридов ионами H^+ и He^+ являются флекинг и расслоение мишени на глубинах, близких к среднему проективному пробегу ионов. С использованием экспериментальных данных о величине критического флюенса пучка ионов, вызывающего флекинг, определена критическая плотность ионов He^+, имплантированных в покрытие TiN, при которой начинается флекинг. При моделировании ионным пучком воздействия нейтронного излучения на нитридное покрытие, проявляющегося как объемная деградация материала за счет многократных смещений атомов, необходимо предпочесть более тяжелые ионы инертных газов, например, Ar^+, поскольку они вызывают гораздо большее число смещений атомов при меньшей плотности внедренных ионов. При этом можно ограничиться значениями флюенса, не приводящими к возникновению флекинга, блистеринга и расслоения.

Библиографические ссылки

1. Неклюдов И.М., Шиляев Б.А., Воеводин В.Н., Шепелев А.Г. Материаловедческие проблемы современной и будущей атомной энергетики. В кн.: Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. (06 - 11 сентября 2004 года), г. Алушта, Украина. г. Харьков: Талант-Трейдінг, 2004. С. 381-383.
2. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.-Y.: Pergamon Press, 1996. 297 p.
3. Комаров Ф.Ф., Константинов С.В., Стрельницкий В.Е., Пилько В.В. Влияние облучения ионами гелия на структуру, фазовую стабильность и микротвердость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN. *Журнал технической физики* 2016; 86(5): 57-63.

References

1. Neklyudov I.M., Shilyaev B.A., Voevodin V.N., Shepelev A.G. Materialovedcheskie problemy sovremennoy i budushchey atomnoy energetiki. V kn.: Trudy XVI Mezhdunarodnoy konferentsii po fizike radiatsionnykh yavleniy i radiatsionnomu materialovedeniyu. (06 – 11 sentyabrya 2004 goda), g. Alushta, Ukraina. g. Khar'kov: “Talant-Treyding”, 2004. S. 381-383 (In Russian).
2. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.-Y.: Pergamon Press, 1996. 297 p.
3. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Strel'nitskiy V.E., Pil'ko V.V. Vliyanie oblucheniya ionami geliya na strukturu, fazovuyu stabil'nost' i mikrotverdost' nanostrukturirovannykh pokrytiy TiN, TiAlN, TiAlYN. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* 2016; 86(5): 57-63 (In Russian).

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИОННОМ СИНТЕЗЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЯ

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23/3, 603950 Нижний Новгород, Россия,
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,
mian@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Исследовано изменение фотолюминесцентных свойств в процессе формирования гексагональной фазы кремния при облучении ионами Kr^+ пленок SiO_2/Si и последующем отжиге. Отжиг облученных образцов при температуре 600 °C приводит к появлению интенсивных полос фотолюминесценции при ~ 1240 нм, связанной с образованием фазы 9R-Si, а также при ~ 1320 и 1400 нм, связанных с формированием кластеров из собственных междоузельных атомов. Вариация параметров термообработки, таких как температура и последовательность отжигов, приводит к изменению спектров фотолюминесценции. Последовательный отжиг образцов при температурах 600-900 °C приводит к гашению дефектной люминесценции и одновременному увеличению интенсивности полосы от 9R-Si. Последующий отжиг при 950 °C приводит к исчезновению рассматриваемых полос люминесценции, что связано с трансформацией структуры к стабильной алмазоподобной фазе. Однократный отжиг приводит к возникновению люминесценции только при температуре 600 °C, увеличение температуры приводит к полному гашению люминесценции. Сделан вывод об определяющем влиянии механических напряжений, возникающих при ионном облучении и последующем отжиге, на процессы формирования включений гексагональной фазы 9R-Si.

Ключевые слова: кремний; гексагональные модификации; фотолюминесценция; ионная имплантация.

EVOLUTION OF DEFECT STRUCTURE AT ION SYNTHESIS OF THE HEXAGONAL SILICON PHASE

D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum
Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarina Ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,
mian@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

The change of the photoluminescent properties during the formation of the hexagonal phase of silicon at irradiation of SiO_2/Si with Kr^+ ions and subsequent annealing is investigated. Annealing of irradiated samples at a temperature of 600 °C leads to the appearance of intense photoluminescence bands at ~ 1240 nm, associated with the formation of the 9R-Si phase, as well as at ~ 1320 and 1400 nm, associated with the formation of clusters of interstitial atoms. Variation of heat treatment parameters, such as temperature and annealing sequence, leads to a change in the photoluminescence spectra. Sequential annealing of samples in the temperature range of 600–900 °C leads to quenching of the defect luminescence bands and a simultaneous increase in the intensity of the 9R-Si band. Subsequent annealing at 950 °C leads to the disappearance of the considered luminescence bands, which is associated with the transformation of the structure to a stable diamond-like phase. A single annealing leads to the appearance of luminescence only at a temperature of 600 °C, an increase in temperature leads to the complete quenching of the luminescence. It is concluded that the mechanical stresses arising during ion irradiation and subsequent annealing have a decisive effect on the formation of inclusions of the hexagonal 9R-Si phase.

Keywords: silicon; hexagonal modifications; photoluminescence; ion implantation.

Введение

Создание светоизлучающих материалов на основе кремния является актуальной задачей в связи с продолжающимися исследованиями по реализации полностью кремний-совместимых оптоэлектронных интегральных схем. Ограничение на применение кремния в качестве источника света обусловлено непрямозонностью его энергетической структуры, вследствие чего интенсивность его собственной люминесценции очень мала. Несмотря на активное изучение способов придания кремнию светоизлучательных свойств, к настоящему времени не создано источника излучения с достаточной для практического применения интенсивностью люминесценции.

Одним из возможных способов решения этой проблемы является использование неалмазоподобных фаз кремния, которые могут обладать люминесценцией в видимой и ближней-ИК областях спектра, обусловленной перестройкой энергетической структуры. В единичных работах, в которых сообщается о формировании гексагональных фаз кремния, демонстрируются потенциальная возможность создания на их основе светоизлучающих структур [1]. Однако, известные способы формирования таких фаз не совместимы с кремниевой технологией, так как требуют наличия неравновесных условий (высокие давления, деформация и другие), а синтезированная фаза характеризуется низкой стабильностью. Применение ионно-лучевой технологии для синтеза гексагональных фаз позволит решить вопросы совместимости, а благодаря вариации параметров ионного синтеза в широких пределах возможно получение структур с заданными параметрами.

Ранее нами были получены результаты по формированию нановключений гексагонального кремния фазы 9R в кремнии на границе с облученными ионами пленками SiO_2 в результате термического отжига [2, 3]. Было показано, что при определенных условиях ионного синтеза формирование гексагональных включений сопровождается воз-

никновением полосы люминесценции при ~1240 нм, что, как показал теоретический расчет, соответствует межзонному переходу для фазы 9R-Si [3]. В настоящей работе исследованы закономерности образования и люминесцентные свойства гексагональной фазы 9R-Si при вариации параметров ионного облучения и отжига.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовались пластины кремния КЭФ-4.5(100) с полученными термическим окислением пленками толщиной 160 нм. Образцы облучались ионами Kr^+ с энергией 80 кэВ и дозой $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 800 °C (30 мин) в инертной атмосфере. Средний проецированный пробег ионов криптона R_p составил ~ 50 нм. Для изучения процесса трансформации дефектной структуры при образовании включений гексагональной фазы кремния также производились отжиги в вакууме при температурах в диапазоне 600-1000 °C (по 30 мин), причем отжиги проводились как однократно, так и последовательно.

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температуре 77 К с возбуждением светодиодом с длиной волны излучения 530 нм. Регистрация спектров ФЛ проводилась по стандартной методике с синхронным детектированием.

Результаты и их обсуждение

Дефектообразование при ионном облучении кремния подразумевает формирование точечных дефектов, основными из которых являются пары Френкеля. В процессе отжига происходит трансформация таких дефектов в более сложные образования, которые могут проявлять свойства, не присущие объемному материалу. Образование включений гексагональной фазы кремния, в свою очередь, может сопровождаться эволюцией дефектной структуры. Изучение процесса трансформации дефектной структуры проводилось нами при вариации параметров постимплантационных отжигов. На рисунке 1 приведены спектры ФЛ образцов SiO_2(160 нм)/Si, облученных ионами Kr^+ после последовательных отжигов при температурах 600-950 °C.

После отжига при 600 °C на спектрах ФЛ наблюдается три полосы при ~ 1240, 1320 и 1400 нм. Полоса при 1240 нм по своему положению совпадает с обнаруженной нами ранее полосой ФЛ, отнесенной к излучению гексагональной фазы 9R-Si [3]. Две другие полосы, при 1320 и 1400 нм относятся, согласно литературным данным [4], к излучению, связанному с формированием комплексов из междоузельных атомов кремния. Отличие от этой работы заключается в том, что в нашем случае имплантация проводилась не непосредственно в кремниевую пластину, а в пленку термического оксида. Отметим, что при этом в подложке на границе раздела с пленкой концентрация создаваемых ионами Kr^+ пар Френкеля может достигать ~ 10^{21} см$^{-3}$, тогда как в работе [4] при имплантации ионов Si^+ непосредственно в кремний с энергией 145 кэВ и дозой $5\cdot10^{13}$ см$^{-2}$ концентрация пар Френкеля не превышает величины ~ 10^{19} см$^{-3}$.

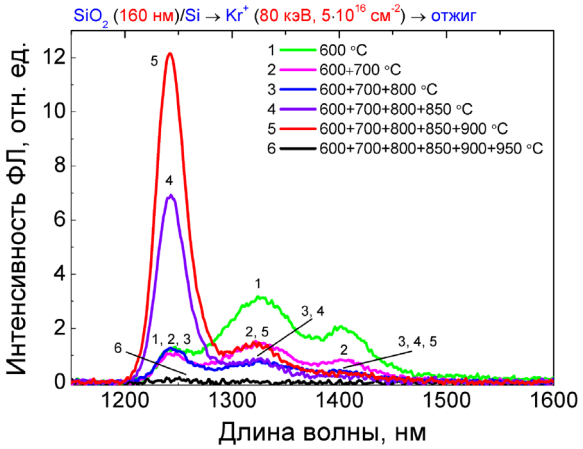


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов кремния с термическим оксидом (160 нм), облученных ионами Kr^+, с последующими последовательными отжигами

Fig. 1. PL spectra of the thermally oxidized silicon (160 nm) irradiated with Kr^+ ions with subsequent step-by-step annealing

Интенсивность ФЛ на длине волны 1240 нм, связываемая с люминесценцией фазы 9R-Si, при температуре отжига 600 °C значительно слабее интенсивностей полос от дефектов при 1320 и 1400 нм. Последующие отжиги с повышением температуры приводят к уменьшению интенсивности этих полос с одновременным увеличением интенсивности полосы 9R-Si. Максимальная интенсивность данной полосы достигается после отжига при температуре 900 °C, а после отжига при 950 °C эта полоса исчезает из спектра ФЛ.

Перейдем к рассмотрению результатов по ФЛ образцов, отожженных однократно при температурах, аналогичных использованным при последовательных отжигах. На рисунке 2 приведены спектры ФЛ для этих образцов.

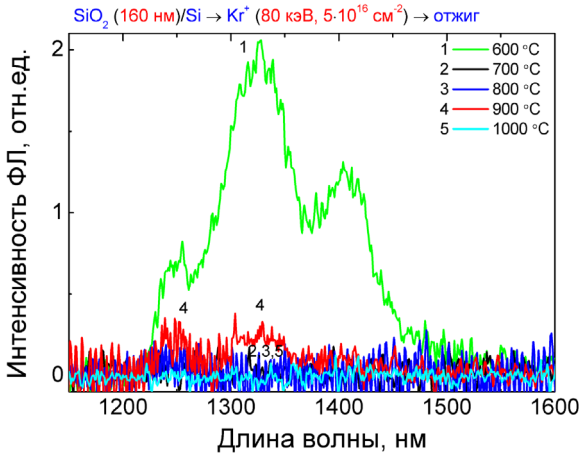


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов кремния с термическим оксидом (160 нм), облученных ионами Kr^+, с последующими однократными отжигами

Fig. 2. PL spectra of the thermally oxidized silicon (160 nm) irradiated with Kr^+ ions with subsequent one-step annealing

Для отожженного при 600 °C образца на спектре ФЛ, как было показано ранее, наблюдается три пика: один от фазы 9R-Si, а также два более длин-

новолновых – от дефектов. Однако, эволюция спектров ФЛ с увеличением температуры отжига существенно отличается от случая последовательных отжигов – наблюдается практически полное гашение линий люминесценции.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей. Одним из наиболее вероятных механизмов образования гексагональной фазы 9R-Si является релаксация механических напряжений, локализованных на границе раздела оксидной пленки с кремниевой подложкой, которые образуются в пленке при имплантации ионов Kr^+. Механические напряжения в имплантированном слое в пленке могут распространяться как в сторону поверхности, так и в сторону подложки, приводя к локализации напряжений на границе раздела.

С другой стороны, с повышением температуры отжига происходит релаксация напряжений и в пленке SiO_2, следовательно, снижается движущая сила фазового перехода. Результирующая степень завершения фазового превращения определяется конкуренцией между этими двумя процессами, результат которой зависит от температуры. Отсутствие или слабо выраженная гексагонализация при высоких температурах однократного отжига, по-видимому, свидетельствует о том, что в этом случае процесс релаксации напряжений в SiO_2 опережает процесс гексагонализации. Это предположение требует дополнительного подтверждения, например, при вариации условий нагрева и охлаждения образцов в процессе термического отжига.

В случае последовательных отжигов процессу гексагонализации при втором и следующих шагах способствует то, что для них уже не требуется прохождения стадии зарождения новой фазы: объемная доля ее увеличивается путем роста включений, образованных на предыдущих этапах отжига, поэтому ФЛ от 9R-Si наблюдается после заключительных отжигов при тех температурах, когда при разовых отжигах такая ФЛ отсутствует. Остается пока открытым вопрос о том, почему в случае однократного отжига при температурах выше 700 °C не наблюдается люминесценции от фазы 9R-Si. Это может быть обусловлено тем, что формирование центров люминесценции, ответственных за излучение при 1240 нм, требует определенных термических условий.

Важным фактом является исчезновение ФЛ от фазы 9R-Si при высоких температурах отжига, поскольку эта фаза является метастабильной в отличие от алмазоподобной, в которую она переходит при повышении температуры выше 900 °C.

Не до конца остается выясненной роль дефектных комплексов, обладающих люминесценцией на длине волны ~ 1320 и 1400 нм, в формировании фазы 9R-Si. Комплексы собственных междоузельных атомов могут облегчать формирование новой фазы, создавая собственные центры упругих напряжений. В настоящее время нельзя однозначно утверждать, что они образуются в результате проникновения в подложку части ионов Kr^+, поскольку точечные дефекты могут формироваться и при пластической деформации, обусловленной действием облученной пленки SiO_2. Это подлежит дальнейшему исследованию.

Заключение

Приведенные результаты подтверждают предложенную модель, согласно которой основной движущей силой образования фазы 9R-Si при имплантации ионов в пленку SiO_2 на Si являются механические напряжения. Дальнейшая оптимизация режимов имплантации и отжига позволит повысить интенсивность люминесценции при ионно-лучевом формировании светоизлучающей фазы 9R-Si и тем самым создать предпосылки для применения ионно-лучевого метода при изготовлении кремниевых оптоэлектронных схем. Превосходная совместимость данного метода с традиционной технологией делает его особенно привлекательным.

С практической точки зрения важен тот факт, что образование новой фазы, проявляющей люминесцентные свойства, происходит без непосредственного взаимодействия налетающих ионов с кремнием, что позволяет избежать образования неконтролируемых радиационных дефектов, ухудшающих параметры микроэлектронных схем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (№ 16.2737.2017/4.6), а также частично при поддержке РФФИ (№ 18-32-20168).

Библиографические ссылки / References

1. Fabbri F., Rotunno E., Lazzarini L., Fukata N., Salviati G. Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires. *Scientific Reports* 2014; 4: 3603.
2. Korolev D.S., Nikolskaya A.A., Krivulin N.O., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Pavlov D.A. et al. Formation of Hexagonal 9R Silicon Polytype by Ion Implantation. *Technical Physics Letters* 2017; 43(8): 767-769.
3. Nikolskaya A.A., Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Sushkov A.A., Krivulin N.O. et al. Light-emitting 9R-Si phase formed by Kr^+ ion implantation into SiO_2/Si substrate. *Applied Physics Letters* 2018; 113(18): 182103.
4. Giri P.K. Photoluminescence signature of silicon interstitial cluster evolution from compact to extended structures in ion-implanted silicon. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 638-644.

РЕКОМБИНАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

Л.Ф. Макаренко[1)], С.Б. Ластовский[2)], А.С. Якушевич[2)], М. Молл[3)], И. Пинтилие[4)], Э. Гаубас[5)], Е.А. Павлов[5)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, makarenko@bsu.by*
[2)]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, lastov@ifttp.bas-net.by, yakushevich@ifttp.bas-net.by*
[3)]*ЦЕРН EP-DT, CH-1211 Женева 23, Швейцария, michael.moll@cern.ch*
[4)]*Национальный институт физики материалов, Atomistilor Str., No 405A PO Box MG 7, 077125 Магурел, Румыния, ioana@infim.ro*
[5)]*Институт фотоники и нанотехнологии, 3 Sauletekio Ave., 10257 Вильнюс, Литва, eugenijus.gaubas@ff.vu.lt, jevgenij.pavlov@tmi.vu.lt*

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) проведено сравнительное изучение влияния инжекции электронов на отжиг двух боросодержащих радиационных дефектов – междоузельного атома бора (B_i) и комплекса междоузельный бор – междоузельный кислород (B_iO_i). Определены параметры инжекционного отжига: плотности тока, необходимые для исчезновения дефектов при различных температурах, и энергии активации рекомбинационно-стимулированного отжига. Показано, что, несмотря на различие в количественных характеристиках, имеет место качественно одинаковое поведение обоих центров при инжекционном отжиге. Предполагается, что качественные характеристики определяются тем фактом, что оба дефекта B_i и B_iO_i имеют инверсный порядок следования уровней заполнения.

Ключевые слова: кремний; радиационные дефекты; рекомбинационно-ускоренные реакции.

RECOMBINATION ENHANCED PROCESSES OF INTERSTITIAL DEFECT REACTIONS IN SILICON IRRADIATED WITH ALPHA-PARTICLES

L.F. Makarenko[1)], S.B. Lastovskii[2)], H.S. Yakushevich[2)], M. Moll[3)], I. Pintilie[4)], E. Gaubas[5)], J.A. Pavlov[5)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, makarenko@bsu.by*
[2)]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@ifttp.bas-net.by, yakushevich@ifttp.bas-net.by*
[3)] *CERN EP-DT, CH-1211 Geneva 23, Switzerland, michael.moll@cern.ch*
[4)]*National Institute of Materials Physics, Atomistilor Str., No. 405A PO Box MG 7, 077125, Magurele, Romania, ioana@infim.ro*
[5)]*Institute of Photonics and Nanotechnology, 3 Sauletekio Ave., 10257 Vilnius, Lithuania, eugenijus.gaubas@ff.vu.lt,jevgenij.pavlov@tmi.vu.lt*

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) has been used for comparative studying the effect of electron injection on two boron-containing radiation defects annealing – an interstitial boron atom (B_i) and an interstitial boron – interstitial oxygen (B_iO_i) complex. The injection annealing parameters, such as the current densities necessary for the disappearance of defects at different temperatures and the activation energy of the recombination-enhanced annealing, have been determined. It has been shown that despite the difference in quantitative characteristics, there is a qualitatively identical behavior of both centers during injection annealing. It is assumed that the qualitative characteristics correspond to the fact that both B_i and B_iO_i defects have an inverse sequence of filling levels.

Keywords: silicon; radiation defects; recombination-enhanced reactions.

Введение

Явление рекомбинационно-стимулированного (РС) отжига радиационных дефектов в кремнии *p*-типа проводимости было впервые обнаружено достаточно давно. Так в работе [1] сообщалось об инжекционно-ускоренном отжиге одиночных вакансий. Ускорение миграции междоузельных атомов бора (B_i) и алюминия (Al_i) посредством возбуждения электронно-дырочной подсистемы кристалла наблюдалась в работах [2, 3]. Наиболее чувствительными к такому возбуждению являются реакции собственного междоузельного атома кремния ($I \equiv Si_i$). В работе [4] показано, что активация реакций с участием собственного междоузельного атома при температуре жидкого азота в диодах на основе *p*-Si наблюдается уже при пропускании прямого тока $J_f \sim 0.01$ А/см^2.

Инжекция неосновных носителей заряд через *p*–*n*-переход является эффективным методом исследования РС реакций между дефектами [5–6]. Это обусловлено тем, что можно контролируемым образом изменять уровень инжекции неосновных

носителей заряда в широких пределах. Некоторым недостатком этого метода является неопределенность, возникающая при сравнении данных разных авторов, когда используются диоды с разными значениями времени жизни неосновных носителей заряда. Поэтому исследование РС отжига различных радиационно-индуцированных центров (РИЦ) желательно проводить с использованием одних и тех же, либо идентичных приборных структур.

Целью настоящей работы является сравнение влияния инжекции неосновных носителей заряда через *p*–*n*-переход на поведение дефектного комплекса междоузельного типа (B_iO_i) с поведением одиночного междоузельного дефекта (B_i), образованных в легированных бором кристаллах кремния в результате облучения α-частицами.

Методика эксперимента

В работе исследовались эпитаксиальные Si n^+–*p*-структуры (диоды) с разным содержанием бора. Концентрация дырок в структурах, обусловленная главным образом легированием бором во время эпитаксиального роста используемых кремниевых пластин, оценивалась из измерений вольт-фарадных характеристик. Диоды были выполнены при одинаковых технологических процессах и поэтому содержат одинаковое количество кислорода около [O] = 1,5 × 10^{17} $см^{-3}$, которое определялось по скорости отжига междоузельного углерода с использованием представленной в работе [9] калибровки. Концентрация углерода оценивалась по соотношению сечения захвата собственных межузельных атомов к сечению захвата бора и углерода [3] и составляла не более 2 × 10^{15} $см^{-3}$.

Исследование электрически активных РИЦ осуществлялось методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в диапазоне температур 79–270 К. Далее используются два обозначения экспериментальных спектров: DLTS, когда ловушки заполняются основными носителями заряда (0 В или заполняющие импульсы обратного смещения), и MC-DLTS, когда ловушки заполняются неосновными носителями заряда (заполняющие импульсы прямого смещения).

Отжиг диодов свыше 100 °C проводился на воздухе в трубчатой печи с регулировкой температуры. Ниже 100 °C образцы отжигались непосредственно в криостате DLTS спектрометра.

РС отжиг междоузельного бора

Сразу после облучения α-частицами не наблюдается образования дефектов междоузельного типа, связанных с углеродом (C_i). Наблюдается только пик H1, связанный с дивакансией (Рис. 1, спектр *1*) [7]. Однако пик междоузельного углерода (H2) может появиться в процессе регистрации спектра MC-DLTS, если для импульса заполнения использовать достаточно большие прямые смещения. Таким образом, появление пика H2 свидетельствует о влиянии рекомбинационно-стимулированных процессов на реакции дефектов междоузельного типа. Если же использовать небольшие амплитуды импульса заполнения (+0,66 V), то в спектре MC-DLTS можно наблюдать дополнительный пик E039, который ранее был идентифицирован как связанный с собственным междоузельным атомом кремния [8]. Пик H039 исчезает после пропускания через диод малого прямого тока $I \leq 1$ mA при температуре жидкого азота. После этой процедуры в спектре DLTS можно наблюдать появление пика H2 (Рис.1, кривая *3*), кроме этого, на спектрах MC-DLTS проявляется еще один дефект междоузельного типа B_iO_i (пик E1). При нагреве до температур ≥300 К C_i становится подвижным и может мигрировать по кристаллу до захвата междоузельным кислородом с образованием комплекса C_iO_i (пик H3 в спектрах DLTS и MC-DLTS). После термического отжига при 120 °C в течение 30 минут завершается образование РИЦ междоузельного типа стабильных при комнатной температуре. При этом все атомы C_i захватывают O_i , а так же происходит дообразование комплекса B_iO_i (Рис.1, спектр *3*, *4*). Кроме вышеназванных пиков H1, H2, H3, E1 и E039 в спектрах MC-DLTS можно наблюдать появление еще одного пика ME1, который связан с метастабильным дефектом междоузельного типа.

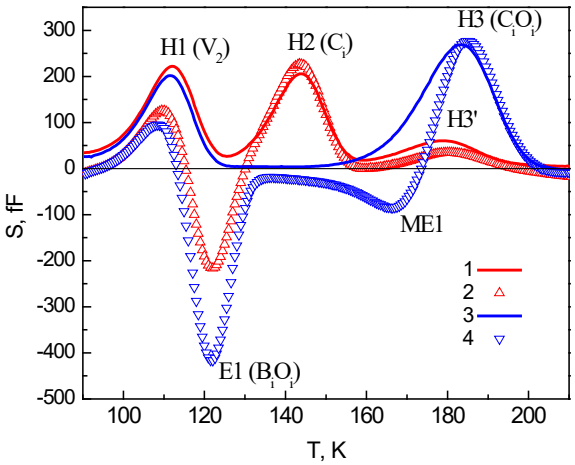


Рис. 1. Стандартные DLTS (1, 3) и MC-DLTS (2, 4) спектры, снятые после РС отжига прямым током плотностью J_f = 0,016 А/см^2 при 80 К в течение 2 мин (*1*–*2*) и после последующего термического отжига при 100 °C (*3*–*4*)

Fig. 1. Conventional DLTS (1, 3) and MC-DLTS (2, 4) spectra registered after RE annealing at 80 K with forward current density J_f = 0.016 A/cm^2 during 2 min (*1*–*2*) and after subsequent thermal annealing at 100 °C (*3*–*4*).

Пик E1 появился сразу после пропускания очень малого прямого тока (J_f = 0,016 А/см^2) в течение 5 секунд при 80 К. Последующий РС отжиг с той же плотностью тока не привел к дальнейшему увеличению амплитуды пика E1. В то же время происходил постепенный рост амплитуды пика H2, что свидетельствует о протекании процесса взаимодействия собственных междоузельных атомов с примесями. Очевидно, что при этом должно происходить взаимодействие не только с атомами примеси углерода, но и бора.

Однако такой плотности тока оказалась недостаточно для ускорения миграции появившихся атомов бора даже при температуре 140 К. Только увеличение плотности прямого тока до J_f = 0,080 А/см^2 при 140 К вызвало увеличение амплитуды пика E1. Результаты последующего изо-

хронного РС отжига (J_f = 0,080 А/см^2) показаны на рис. 2 (кривая *1*). Полученные экспериментальные данные были обработаны, предполагая, что скорость отжига (τ^{-1}) описывается законом Аррениуса, с энергией активации отжига 0,077 эВ и частотным фактором 1,75 с$^{-1}$. Полученное нами значение энергии активации РС отжига находится в хорошем согласии с данными работы [2].

Несколько меньшее значение E_a, полученное в [2] связано с тем, что в этой работе использовались более высокие плотности инжекционного тока. Как было найдено в [2], скорость отжига возрастает с увеличением плотности прямого тока по степенному закону. При малых плотностях прямого тока показатель степени находится в интервале 1,5–2,0. Если рассчитать кривую изохронного отжига в соответствии с данными работы [2], то мы увидим, что скорости РС отжига междоузельного бора, определенные по этим данным, значительно ниже полученных нами значений (рис. 2, кривая *2′*). Очевидно, это связано с использованием нами значительно меньших доз облучения.

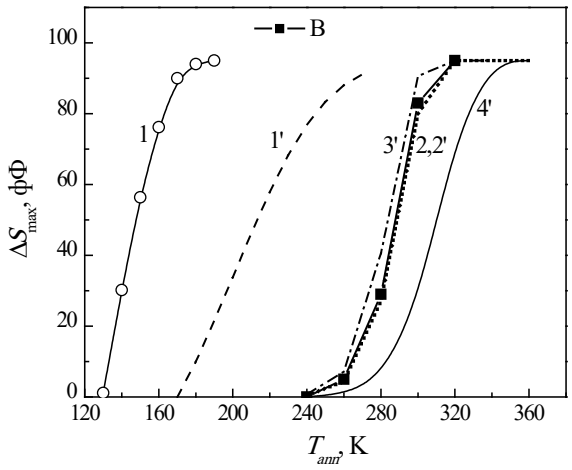


Рис. 2. Рост пика E1 (B_i) при РС отжиге (*1*) и термическом отжиге (*2*). Точки являются экспериментальными данными. Кривая *1′* расчет. Кривая *2′* представляет собой результаты подгонки полученных нами экспериментальных данных с использованием энергии активации отжига 0,60 эВ. Кривые *3′* и *4′* рассчитаны из экспериментальных данных из работы [2] по термическому отжигу, выполненного с использованием кристаллов кремния с разным содержанием кислорода

Fig. 2. Growth of E1 (B_i) peak under RE (curve *1*) and thermal (curve *2*) annealing; the points are experimental data. Curve *1*' has been calculated; curve *2*' is the result of fitting our experimental data with the use of an activation energy of 0.60 eV; curves *3*' and *4*' have been obtained on the basis of experimental data from [2] on thermal annealing of Si crystals with a different oxygen content

В то же время следует отметить, что чисто термический отжиг междоузельного бора в наших образцах протекает в соответствие с данными, опубликованными в [9]. Так, отжиг B_i происходит в результате его взаимодействия с междоузельным кислородом. Скорость отжига B_i увеличивается с ростом содержания кислорода. В кристаллах Si, выращенных методом зонной плавки, содержание кислорода обычно составляет 2–5 × 10^{16} см$^{-3}$. Поэтому кривая изохронного отжига в таких кристаллах (кривая *4′* на рис. 2) будет смещена в область высоких температур по сравнению с кривой отжига B_i в диффузионных n^+–p-структурах (кривые 2′ и 3′ на рис. 2). Однако все эти кривые (*2*, *2′*–*4′*) характеризуются одной и той же энергией активации отжига равной 0,60 эВ.

РС отжиг комплекса междоузельный бор-междоузельный кислород

Исчезновение комплекса B_iO_i в области температур 180–200 °C происходит в результате его диссоциации и последующего захвата части освободившихся атомов B_i атомами бора в узле (B_s) [9]. Скорость отжига B_iO_i замедляется с уменьшением содержания бора (рис. 3 кривые *1* и *2*). Это объясняется наличием повторного захвата части атомов B_i атомами кислорода [9]. Изменение отношения между концентрациями бора и кислорода приводит к изменению предэкспоненциального фактора в законе Аррениуса для скорости отжига B_iO_i.

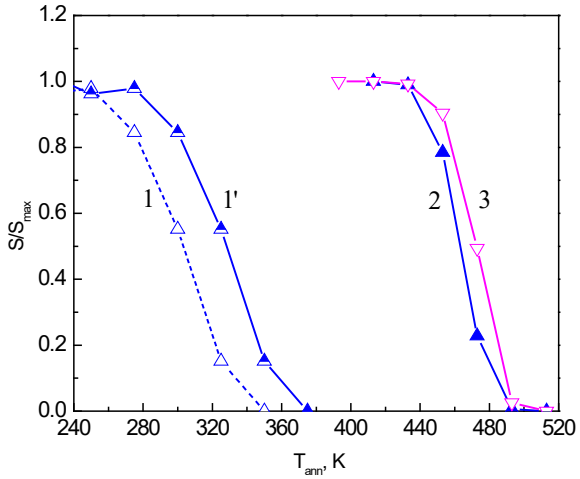


Рис. 3. Относительное изменение пика B_iO_i в результате изохронных РС (*1*, *1′*) и термического (*2*, *3*) отжигов. Кривая *1* построена в зависимости от температуры измерительной ячейки криостата. Кривая *1*' та же кривая *1*, но скорректированная на температуру диода. Кривые *2* и *3* соответствуют термическому отжигу B_iO_i в различных материалах: *2* – p = 8 × 10^{14} см$^{-3}$ и *3* – p = 5 × 10^{13} см$^{-3}$

Fig. 3. Isochronal RE (*1*, *1'*) and thermal (*2*, *3*) annealing behaviour of B_iO_i. Curve *1* is plotted using the temperature inside of the measuring cell (cryostat). Curve *1*' is the same curve *1* but with the corrected diode temperature. Curves *2* and *3* represent thermal annealing behaviour of B_iO_i in different materials: *2* – p = 8 × 10^{14} cm^{-3} and *3* – p = 5 × 10^{13} cm^{-3}

Для РС отжига B_iO_i в p-n–переходе необходимо использовать довольно высокие плотности прямого тока, что приводит к саморазогреву диодов. Этот эффект нами ранее не учитывался. Для учета эффекта саморазогрева мы провели измерение температуры поверхности диода с использованием термопары. Было установлено, что при плотности тока ~30 А/см^2 превышение температуры образца над температурой окружающей среды составляет ~30 К. Поэтому температуры РС отжига, приведенные в работе [10], подлежат корректировке. В результате такой коррекции кривая отжига исследуемого дефекта сдвигается в область более высоких температур (рис. 3). Хотя в целом произошло по-

вышение температур РС отжига, тем не мене, сохраняется неизменным значения энергии активации РС отжига, приведенные в работе [10].

Также как и для Si_i РС отжиг изменяет не только скорость исчезновения комплекса B_iO_i , но изменяется и тип дефектов, возникающих в результате отжига. При термическом отжиге B_iO_i, в основном образуется электрически нейтральный комплекс B_iB_s [9]. Отжиг комплекса B_iB_s происходит, по-видимому, при $T \geq 350^0$ С, когда наблюдается рост концентрации C_iO_i [10]. А в результате РС отжига B_iO_i сразу генерируются атомы междоузельного углерода, которые затем захватываются междоузельным O_i с образованием комплекса C_iO_i. То есть, при РС отжиге комплекс B_iB_s, по-видимому, совсем не образуется. Это может быть связано с тем, что в процессе РС отжига атомы B_i находятся в отрицательно заряженном состоянии и имеет место отталкивание между B_i^- и B_s^-. В процессе термического же отжига все атомы B_i находятся в состоянии B_i^+ и сечение их взаимодействия с B_s^- увеличивается в результате их кулоновского взаимодействия.

В результате инжекционного отжига происходит частичное восстановление концентрации дырок (рис. 4). Чтобы достичь подобного эффекта при термическом отжиге требуется обработка кристаллов при температурах выше 300 °С.

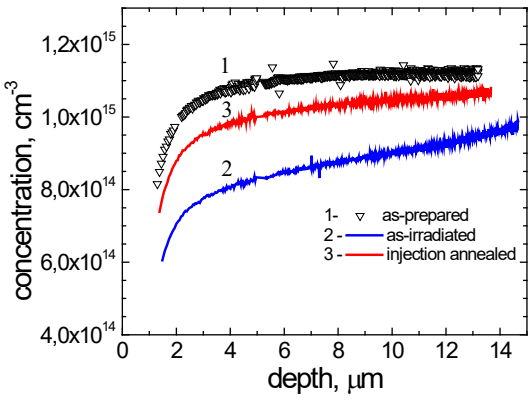


Рис. 4. Изменения профиля носителей заряда (дырок) в двух одинаковых диодах после полного отжига ловушки E1 (B_iO_i): *1* – до облучения; *2* – после α-облучения в течение 450 мин и стабилизирующего отжига; *3* – после РС-отжига при 320 К в течение 150 мин при плотности прямого тока J_f = 32 А/см^2

Fig. 4. Changes of charge carrier (hole) distribution in two identical diodes after complete disappearance of E1-trap (B_iO_i): *1* – as-prepared; *2* – after α-irradiation for 450 min and the stabilizing annealing; *3* – after RE annealing at 320 K during 150 min with forward current density J_f = 32 A/cm^2

Хорошо известно [2], что междоузельный атом бора в кремнии характеризуется инверсным порядком следования уровней заполнения. Как показано нами экспериментально, комплекс B_iO_i также имеет инверсный порядок следования уровней заполнения. Этот вывод подтверждается результатам теоретических расчетов [11]. Так, во-первых, наличие акцепторного уровня у комплекса B_iO_i следует также из теоретических расчетов, проведенных в работе [11]. При этом, согласно [11], уровень $E(-/0)$ комплекса B_iO_i расположен в том же интервале энергий, в котором расположен и донорный уровень $E(0/+)$ этого комплекса. И, во-вторых, было также обнаружено наличие у комплекса двух конфигураций, одна из которых, являющаяся более стабильной при комнатной температуре, имеет инверсный порядок следования уровней заполнения.

Таким образом, можно сделать вывод, что оба этих комплекса имеют нежесткую атомную структуру и характеризуются сильным электрон-фононным взаимодействием. Это проявляется как в структуре их энергетических уровней, так и влиянии на возбуждения электронной подсистемы на дефектные реакции с их участием.

Заключение

Методом DLTS-спектроскопии изучено влияние инжекции неосновных носителей заряда на рекомбинационно ускоренный отжиг радиационных-индуцированных центров в базовой p-области кремниевых диодных n^+-p-структур, облученных α-частицами.

Использование α-облучения позволило получить новые данные о реакциях дефектов междоузельного типа в кристаллах кремния, легированных бором. Обнаружена корреляция между энергетической структурой междоузельных дефектов и влиянием инжекции неосновных носителей заряда на реакции с их участием. Инжекционный отжиг может быть использован для частичного восстановления концентрации дырок в облученных диодах.

Библиографические ссылки / References

1. Gregory B.L. Injection-stimulated vacancy reordering in p-type silicon at 76 K. *J. Appl. Phys.* 1965; 36(12): 3765–3769.
2. Troxell J.R., Watkins G.D. Interstitial boron in silicon: A negative-U system. *Phys. Rev. B* 1980;22(2):921–931.
3. Troxell J.R., Chatterjee A.P., Watkins G.D., Kimerling L.C. Recombination-enhanced migration of interstitial aluminum in silicon. *Phys. Rev. B* 1979; 19(10): 5336–5348.
4. Makarenko L.F., Lastovskii S.B., Yakushevich H.S., Moll M., Pintilie I. Effect of electron injection on defect reactions in irradiated silicon containing boron, carbon, and oxygen. *J. Appl. Phys.* 2018; 123(16): 161576(1–7).
5. Lang D.V., Kimerling L.C., Observation of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 1974; 33(8): 489–492.
6. Kimerling L.C. Recombination enhanced defect reactions. *Solid-State Electronics* 1978;21(11–12):1391–1401.
7. Kimerling L.C., Asom M.T., Benton J.L., Drevinsky P.J., Caefer C.E. Interstitial defect reactions in silicon. *Materials Science Forum* 1989; 38: 141–150.
8. Mukashev B.N., Abdullin K.A., Gorelkinskii Y.V. Self-interstitials in silicon ırradiated with light ıons. *Physica Status Solidi (a)* 1998; 168(1): 73–85.
9. Feklisova O.V., Yarykin N.A., Weber J. Annealing kinetics of boron-containing centers in electron-irradiated. *Semiconductors* 2013; 47(2): 228–231.
10. Makarenko L.F., Lastovskii S.B., Yakushevich H.S., Moll M., Pintilie I. Forward current enhanced elimination of the radiation induced boron-oxygen complex in silicon *n+–p* diodes. *Physica Status Solidi (a)* 2014; 211(11): 2558–2562.
11. Carvalho A., Jones R., Sanati M, Estreicher S.K., Coutinho J., Briddon P.R. First-principles investigation of a bistable boron-oxygen interstitial pair in Si. *Phys. Rev. B* 2006; 73(24): 245210(1–7).

ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ЗА СЧЕТ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО МЕЖДУУРОВНЕВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ПЛОСКОСТНОМ КАНАЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

Н.В. Максюта, В.И. Высоцкий, С.В. Ефименко, В.И. Григорук, Ю.А. Слинченко
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская 64/13, 01601 Киев, Украина,
maksyuta@univ.kiev.ua, vivysotskii@gmail.com, svye@ukr.net, grygoruk@univ.kiev.ua, ys@univ.kiev.ua

Рассматривается возможность генерации электромагнитного излучения за счет перекачки энергии от поля псевдофотонов решетки на основе трехчастотного параметрического взаимодействия на системе каналируемых электронов в заряженных плоскостях (111) кристаллов со структурой цинковой обманки, в которых потенциалы взаимодействия являются неунимодальными. Показано, что генерация этого излучения при некоторых дополнительных условиях определяется нелинейной восприимчивостью такой трехуровневой системы.

Ключевые слова: псевдофотон; параметрическое взаимодействие; нелинейная восприимчивость; каналирование электронов; заряженные плоскости; кристаллы со структурой цинковой обманки; неунимодальные потенциалы взаимодействия.

GENERATION OF RADIATION AT THE EXPENSE OF PARAMETRIC INTERACTION DURING PLANE ELECTRON CHANNELING IN ZINC BLANDE CRYSTALS

N.V. Maksyuta, V.I. Vysotskii, S.V. Efimenko, V.I. Grygoruk, Yu.A. Slinchenko
Taras Shevchenko National University of Kiev, 64/13 Vladimirskaya Street, 01601 Kiev, Ukraine,
maksyuta@univ.kiev.ua, vivysotskii@gmail.com, svye@ukr.net, grygoruk@univ.kiev.ua, ys@univ.kiev.ua

The possibility of generation of electromagnetic radiation due to the transfer of energy from the lattice pseudo-photon field on the basis of three-frequency parametric interaction on a system of channelled electrons in charged (111) planes of crystals with a zinc blende structure, in which the interaction potentials are non-minimized-far ZnS, InP and AlSb) is discussed. Based on the solution of shortened equations and taking into account the nonlinear susceptibility of such a three-level system for an AlSb crystal, it is shown that a signal wave can be generated when channeling weakly selective relativistic electrons. The mechanism of such generation corresponds to the standard process of parametric amplification of photons in the system of resonant levels in the field of intense pumping. The calculation results show that with the use of specific parameters of channeling there is a linear law of increase of the amplified signal.

Keywords: pseudophoton; parametric interaction; nonlinear susceptibility; electron channeling; charged planes; crystals with zinc blende structure; non-unimodal interaction potentials.

Введение

Как было показано в работе [1], для каналируемых электронов при определенной энергии и при некоторых дополнительных условиях за счет нелинейного взаимодействия с кристаллической средой на основе трехчастотного параметрического взаимодействия возможна генерация электромагнитного излучения.

Пусть электрон движется со скоростью v вдоль оси z лабораторной системы координат K. Ось z параллельна кристаллографическим плоскостям каналирования. Скорость v должна быть такой, чтобы в потенциальных ямах возникало не более трех энергетических уровней поперечного движения. В сопутствующей системе координат K′ периодическое электростатическое поле кристаллической решетки становится бегущей волной (полем псевдофотонов), распространяющейся в противоположном электрону направлении (приближение Вильямса-Вейцзекера [2]). Эта волна может быть эффективной волной накачки, если одна из баунс-частот $\omega_n = 2\pi n v\gamma / a_z$ (a_z – период кристаллической решетки в направлении оси z, γ – Лоренц-фактор, $n = 1,2,\ldots$) совпадает с частотой перехода $\gamma\Omega_{13}$ в системе K′ (в этом заключается сущность эффекта Окорокова [3]). Такое резонансное условие удовлетворяется, если выполняется неравенство $a_z >> a$, где a – постоянная решетки кристалла. Например, это может реализоваться, если электрон будет двигаться вдоль высокоиндексных кристаллографических плоскостей. Еще одна возможность, предлагаемая в [1], связана с использованием искусственно создаваемых периодических структур с пространственными периодами $\Lambda >> a$ (например, сверхрешеток, систем из электрических или магнитных антипараллельных доменов, гетероструктур, динамических периодических структур, возникающих в результате ультразвуковой модуляции и т.д.). При этом должно выполняться условие $\Omega_3 = 2\pi v\gamma/\Lambda\,\gamma\Omega_{31} = \gamma\Omega_{32} + \gamma\Omega_{21} = \Omega_2 + \Omega_1$. В декартовой системе координат K′ должно выполняться также условие точного синхронизма $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$, где $\vec{k}_3 = -\vec{e}_z\Omega_3/v$ – волновой вектор волны накачки,

$\vec{k}_{1,2} = \pm\vec{e}_z\Omega_{1,2}n\left(\omega_{1,2}\right)/v$ – соответственно волновые векторы сигнальной и холостой волн (в случае слабо поглощающей среды показатель преломления вычисляются по формулам $n_{1,2} >> \sqrt{\mathrm{Re}\varepsilon\left(\omega_{1,2}\right)}$ на частотах $\omega_{1,2} = \Omega_{1,2}/\gamma\left[1 \mp \beta n_{1,2}\left(\omega_{1,2}\right)\right]$, учитывающих доплеровскую трансформацию частот переходов $\Omega_{1,2}$. Отсюда для частот ω_1 и ω_2 вытекает равенство $\omega_1/\omega_2 = \left(\beta^2 n_2^2 - 1\right)/\left(1 - \beta^2 n_1^2\right)$, которое можно удовлетворить, если эти частоты расположены по разные стороны от области аномальной дисперсии. При выполнении всех выше перечисленных требований можно ожидать эффективной перекачки энергии от волны накачки в сигнальную волну.

О возможности трехчастотного параметрического взаимодействия каналируемых электронов с полем псевдофотонов

Запишем выражение для суперпозиции полей световых квантов и псевдофотонов в следующем виде:

$$\vec{E} = 2^{-1}\vec{e}_x\left\{A_1(x,z)\exp\left[i\left(\Omega_1 t - k_1 z\right)\right] + \right.$$
$$\left. + A_2(x,z)\exp\left[i\left(\Omega_2 t + k_2 z\right)\right] + A_3\left[i\left(\Omega_3 t + k_3 z\right)\right] + \text{к.с.}\right\}, \quad (1)$$

где амплитуда поля накачки $A_3(x)$ не зависит от продольной координаты z. Все волны зависят от поперечной координаты x и поляризованы вдоль нее. Однако использование соотношения (1) делает невозможным дальнейшие расчеты, поскольку отношение $\left|\partial^2\vec{E}/\partial x^2 \,/\, \partial^2\vec{E}/\partial z^2\right| \approx \left(L/a_x\right)^2$, где L – толщина кристаллической пластины. С другой стороны, из-за $\left(L/a_x\right)^2 >> 1$ происходит стохастизация поперечного движения электронов, что позволяет рассматривать их движение в усредненном по периоду a_x поля псевдофотонов. После подстановки (1) в неоднородное волновое уравнение можно получить систему укороченных уравнений, аналогичную рассматриваемой в нелинейной оптике [4, 5]. Тогда поляризация $\vec{P} = \vec{e}_x\left(\chi_{lxx}E_x + \chi_{nlxxx}E_x^2\right)$ трехуровневой системы представляется в виде суммы линейной части, пропорциональной амплитудам поля A_i, и нелинейной части, пропорциональной произведению амплитуд A_1A_2 и $A_3A_i^*$ [5]. Линейные и нелинейные восприимчивости этой системы на частотах $\Omega_{1,2}$ в дипольном приближении даются следующими выражениями [6]:

$$\chi_{lxx}\left(\Omega_{1,2}\right) = \rho\frac{e^2x_{21,32}^2}{\hbar}\lambda_{21,32}^{(1)},$$

$$\chi_{nlxxx}\left(\Omega_{1,2}\right) = \rho\frac{e^3x_{12}x_{23}x_{31}}{2\hbar^3}\lambda_{21,32}^{(2)}, \quad (2)$$

где ρ – объемная плотность каналируемых электронов, $\lambda_{21}^{(1)}$, $\lambda_{32}^{(1)}$ и $\lambda_{21}^{(2)}$, $\lambda_{32}^{(2)}$ – параметры, зависящие от характерных времен продольной и поперечной релаксаций, элементов стационарной матрицы плотности системы (каналируемый электрон (квазиатом) плюс поле некогерентных псевдофотонов, служащее термостатом). В приближении попарного равенства всех продольных и поперечных времен релаксаций ($T_{mn} \equiv T$, $\tau_{mn} \equiv \tau$), параметры $\lambda_{21,32}^{(1)}$, $\lambda_{21,32}^{(2)}$ соответственно равны [6]:

$$\lambda_{21,32}^{(1)} = \pm i\tau\Delta^{-1}\left\{\sigma_{11,33}^0 - \sigma_{22}^0 \pm \right.$$
$$\left. \pm\tau\gamma_{13}^2\left[\tau\left(\sigma_{33}^0 - \sigma_{11}^0\right) \pm 2T\left(1 - 3\sigma_{22}^0\right)\right]\right\}, \quad (3)$$

$$\lambda_{21,32}^{(2)} = \tau^2\Delta^{-1}\left[3\sigma_{33,11}^0 - 1 + 2\tau T\gamma_{13}^2\left(1 - 3\sigma_{22}^0\right)\right], \quad (4)$$

где $\Delta = \left(1 + \gamma_{13}^2\tau^2\right)\left(1 + 4\gamma_{13}^2\tau T\right)$, $\sigma_{11,22,33}^0$ – относительные начальные населенности уровней каналирования, удовлетворяющие равенству $\sigma_{11}^0 + \sigma_{22}^0 + \sigma_{33}^0 = 1$, $\gamma_{13} = \left|V_{13}\left(\Omega_3\right)\right|/\hbar$, $V_{13}\left(\Omega_3\right)$ – матричный элемент энергии взаимодействия с полем псевдофотонов. Из формул (3) и (4) видно, что параметры $\lambda_{21,32}^{(1)}$ являются чисто мнимыми, а параметры $\lambda_{21,32}^{(2)}$ действительными. Из формул (2) следует, что нелинейные свойства трехуровневой системы проявляются только в том случае, когда все три матричных элемента x_{12}, x_{23}, x_{31} отличны от нуля. Очевидно, что это возможно, когда потенциал взаимодействия $V(x)$ является несимметричным. Например, это реализуется при каналировании электронов в заряженных плоскостях в кристаллах со структурой цинковой обманки, методика расчета потенциалов взаимодействия в которых рассматривается, например, в работе [7].

После преобразований с учетом неравенств $\partial A_i/\partial t << A_i\Omega_i$, $\partial^2 A_i/\partial z^2 << k_i\,\partial A_i/\partial z$ приходим к следующей системе укороченных уравнений:

$$da_{1,2}/dz \mp \left(\delta_{1,2} + \kappa_{1,2}\right)a_{1,2} = \pm\sigma_{1,2}a_{2,1}a_3\sin\psi,$$
$$d\psi/dz + a_3\left(\sigma_2a_1/a_2 - \sigma_1a_2/a_1\right)\cos\psi = 0, \quad (5)$$

где $\psi(z) = \varphi_3 - \varphi_1(z) - \varphi_2(z)$ – обобщенная фаза, $\delta_{1,2} = \Omega_{1,2}^2\,\mathrm{Im}\,\varepsilon\left(\omega_{1,2}\right)/2k_{1,2}c^2$ – коэффициенты линейного поглощения, $\kappa_{1,2} = 2\pi\Omega_{1,2}^2\,\mathrm{Im}\,\chi_{lxx}\left(\Omega_{1,2}\right)/k_{1,2}c^2$, $\sigma_{1,2} = 2\pi\Omega_{1,2}^2\,\mathrm{Im}\,\chi_{nlxxx}\left(\Omega_{1,2}\right)/k_{1,2}c^2$ – коэффициенты линейной и нелинейной связей. При произвольных значениях этих коэффициентов система уравнений (5) может быть решена только численно. Учитывая, что частоты $\omega_{1,2}$ лежат в областях, где поглощение незначительное, можно положить $\delta_1 \approx \delta_2 \approx 0$. Кроме того, необходимо воспользоваться такой ситуацией, когда коэффициенты линейной связи равны по величине и противоположны по знаку, т.е. $\kappa_1 \approx -\kappa_2 \approx \kappa > 0$ (это условие можно реализовать за счет соответствующего выбора угла влета частиц в кристалл). В этом случае, переписывая систему уравнений (5) для амплитуд $u_{1,2}(z) = a_{1,2}(z)\exp(-\kappa z)$, с использованием соотношений Менли-Роу (см., например, [5]) получаем следующие выражения для амплитуд сигнальной и холостой волн;

$$a_1(z) = a_2(0)\sqrt{\sigma_1/\sigma_2}\exp(\kappa z)\sin\left(a_3\sqrt{\sigma_1\sigma_2}z\right),$$

$$a_2(z) = a_2(0)\exp(\kappa z)\cos\left(a_3\sqrt{\sigma_1\sigma_2}z\right). \qquad (6)$$

Величины $\sigma_{1,2}$, κ и a_3 в (6) сложным образом зависят от параметров кристаллической среды и электронного пучка, а также от условий каналирования.

Генерация сигнальной волны при каналировании слаборелятивистских электронов в кристаллах цинковой обманки

Как показано в [7], в заряженных плоскостях (111) кристаллов со структурой цинковой обманки для электронов возникают неунимодальные потенциальные ямы (например, на рис. 1a подобные ямы изображены для кристаллов ZnS, InP и AlSb). Для слаборелятивистских электронов, например, с Лоренц-факторами $\gamma \approx 2 \div 3$, в таких ямах существует только три энергетических уровня. На рис. 1a такие уровни и переходы между ними приведены для кристалла AlSb, а на рис. 1b изображены соответствующие им волновые функции.

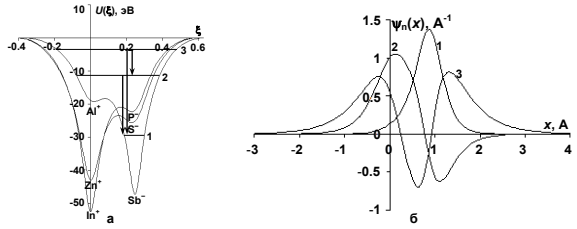


Рис. 1. (*a*) – Потенциалы взаимодействия для электронов с заряженными кристаллографическими плоскостями (111) в кристаллах со структурой цинковой обманки ZnS (кривая 1), InP (кривая 2) и AlSb (кривая 3), (*b*) – графики волновых функций, соответствующих энергетическим уровням, изображенных на рис. 1a для кристалла AlSb

Fig. 1. (*a*) –Interaction potentials for electrons with charged crystallographic planes (111) in crystals with a zinc blende structure ZnS (curve 1), InP (curve 2) and AlSb (curve 3), (*b*) – plots of wave functions corresponding to energy levels presented in Fig. 1a for AlSb crystal

Дальнейший расчет, например, для кристалла AlSb производится по той же самой схеме, которая была использована в [1]. Вначале на частоте перехода Ω_3 рассчитывается Фурье-компонента точного потенциала взаимодействия электрона с заряженными плоскостями кристалла AlSb при его разложении по одномерным векторам $\vec{g}_k = (\gamma\Omega_3 k/v)\vec{e}_z$ обратной решетки. Далее находятся амплитуда накачки a_3 и величина γ_{13}. С использованием значений матричных элементов дипольных переходов $x_{12} \approx 0.2\,\text{A}$, $x_{23} \approx -0.47\,\text{A}$, $x_{31} \approx -0.11\,\text{A}$ и начальных относительных населенностей $\sigma_{11}^0 \approx 0.45$, $\sigma_{22}^0 \approx 0.14$ и $\sigma_{33}^0 \approx 0.41$ рассчитываются продольные времена релаксаций, коэффициенты линейной $\kappa_{1,2}$ и нелинейной $\sigma_{1,2}$ связей. Поперечные времена релаксации оцениваются в соответствии с квантовой теорией деканалирования на атомных электронах кристаллической среды (см. [1, 8]).

В итоге, мы приходим к следующему выражению для амплитуды сигнальной волны: $a_1(z) \approx a_2(0)a_3 z$ (при $\rho \approx 10^{16}\,\text{см}^{-3}$ и $L \approx 10^{-3}\,\text{см}$ в лабораторной системе координат получаем $a_1(L)/a_2(0) \approx 10^{-3}$), что свидетельствует о линейном законе возрастания амплитуды сигнальной волны.

Заключение

Показано, что в результате параметрического нелинейного преобразования возможна перекачка энергии полей псевдофотонов кристаллической решетки в энергию электромагнитного излучения даже в отсутствие инверсии заселения поперечных уровней каналированного движения.

Библиографические ссылки

1. Высоцкий В.И., Максюта Н.В. Генерация коротковолнового квазихарактеристического излучения каналируемых электронов в условиях трехчастотного параметрического взаимодействия с полями псевдофотонов. *Поверхность* 2005; № 4: 77 - 82.
2. Джексон Дж. Классическая электродинамика. Москва: Мир; 1965. 702 с.
3. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми полями. Москва: Мир; 1985. 280 с.
4. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. Проблемы нелинейной оптики (электромагнитные волны в нелинейных диспергирующих средах). Москва: ВИНИТИ; 1965. 295 с.
5. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. Москва: Радио и связь; 1982. 352 с.
6. Файн В.М. Квантовая радиофизика. Фотоны и нелинейные среды. Москва: Советское радио; 1972. 472 с.
7. Maksyuta N.V., Vysotskii V.I., Efimenko S.V., Slinchenko Y.A. Investigation of channeling and radiation of relativistic electrons in charged planes of the crystals with zinc blende structure. *JINST* 2018; V. 13: C04010 - C04018.
8. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. Москва: Наука, 1987. 272 с.

References

1. Vysotskii V.I., Maksyuta N.V. Generation of a short-wave quasi-characteristic radiation of channelled electrons in the conditions of three-frequency parametric interaction with pseudophoton fields. *Poverchnost* 2005; No. 4: 77 - 82 (in Russian).
2. Jacksom J. Classical electrodynamics. Moscow, Mir, 1965. 702 p. (in Russian).
3. Ohtsuki Yoshi-Hiko. Charged particles interaction with solids. Moscow: Mir; 1985. 280 p. (in Russian).
4. Achmanov S.A., Chochlov R.V. Problems of non-linear optics (electromagnetic waves in non-linear dispersive media). Moscow: VINITI; 1965. 295 p. (in Russian).
5. Dmitriyev V.G., Tarasov L.V. Applied non-linear optics. Moscow: Radio i svyaz; 1982. 352 p. (in Russian).
6. Fain B.M. Quantum radiophysica. Photons and non-linear media. Moscow: Sovetskoe radio; 1972. 472 p. (in Russian).
7. Maksyuta N.V., Vysotskii V.I., Efimenko S.V., Slinchenko Y.A. Investigation of channeling and radiation of relativistic electrons in charged planes of the crystals with zinc blende structure. *JINST* 2018; V. 13: C04010-C04018.
8. Bazylev V.A., Zhevago N.K. Fast particles radiation in a substance and in external fields. Moscow: Nauka; 1987. 272 p. (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИБОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

С.А. Мискевич[1)], Ф.Ф. Комаров[1)], А.Ф. Комаров[1)], Г.М. Заяц[2)], В.Н. Ювченко[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
Институт прикладных физических проблем имени Севченко,
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, sergei.miskevich@inbox.ru
[2)]*Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова 11, 220072 Минск, Беларусь*

В настоящей работе рассмотрены радиационные эффекты, возникающие в полупроводниковых материалах при воздействии на них ионизирующих излучений различного типа и энергии. Показаны механизмы, посредством которых происходят изменения рабочих характеристик полупроводниковых приборов. Разработана физико-математическая модель радиационных повреждений биполярных транзисторов. Реализован метод расчета распределения неравновесных носителей заряда по рабочим областям биполярного транзистора как в одномерном, так и в двумерном приближении. Выявлены различия в радиационной стойкости транзисторов, работающих в разных режимах и с разной топологией, и определены их оптимальные значения. Приведены основные результаты моделирования, которые показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: моделирование; гамма-кванты; нейтроны; полупроводниковые структуры; биполярные транзисторы.

EFFECT OF IONIZING RADIATION ON CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES

Sergei Miskiewicz[1)], Fadei Komarov[1)], Alexander Komarov[1)], Galina Zayats[2)], Vera Yuvchenko[1)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,*
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, sergei.miskevich@inbox.ru
[2)]*Institute of Mathematics of NAS of Belarus, 11 Surganov Str., 220072 Minsk, Belarus*

Radiation effects of ionizing corpuscular and electromagnetic radiation on semiconductors and semiconductor devices were investigated. The model of radiation-induced changes in semiconductor devices such as BJT was developed. It is based on continuity equation solving and used to calculate the 1D and 2D distribution of non-equilibrium charge carriers in areas of BJT and changes in input and output characteristics and current gain. The simulation results and the experimental data are shown.

Keywords: simulation; gamma-rays; neutrons; semiconductor structures; bipolar junction transistors.

Введение

Полупроводниковые приборы в настоящее время широко применяются во многих сферах микро- и наноэлектроники. Их использование в аппаратуре военного и двойного назначения, а также на космических объектах и в атомной энергетике подразумевает высокую стойкость к радиационному воздействию. В связи с высокой чувствительностью полупроводников к ионизирующему излучению, а также сложностью и дороговизной натурных испытаний радиационной стойкости готовой продукции, большую роль в производственном процессе играет компьютерное моделирование для прогнозирования физических процессов, происходящих в полупроводниковых приборах при воздействии на них излучений различного типа и энергий.

Радиационные эффекты в полупроводниках можно разделить на структурные и ионизационные. Структурные связаны с образованием дефектов в кристаллической решетке, служащих центром захвата, рассеяния и рекомбинации носителей заряда, и являются критическими для приборов, управляемых током, таких как биполярные транзисторы. Ионизационные эффекты заключаются в генерации избыточных носителей заряда, приводящих к смещению электрических потенциалов в полупроводниках, и к ним чувствительны полевые транзисторы, МДП- и МОП-структуры.

Целью настоящей работы является разработка физико-математической модели радиационных изменений рабочих характеристик полупроводниковых приборов на примере биполярных транзисторов.

Модель

Биполярные транзисторы представляют собой полупроводниковые приборы, управляемые токами и основанные на инжекции и переносе неосновных носителей заряда от эмиттера к коллектору через базу. Для определения коэффициента усиления и входных и выходных характеристик биполярных транзисторов необходим расчет входных и выходных токов, которые зависят от распределения неравновесных носителей заряда в базе.

Для расчета распределения неравновесных носителей заряда требуется решить уравнение непрерывности, которое в одномерном случае имеет вид [1]:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x)-p_n(x)}{\tau_p(x)} + Dp\frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x)\frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x)\mu_p\frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (1)$$

Его граничные условия: $p(0) = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}$ $p(W_A) = 0$

Здесь $p_n(x)$ – равновесная концентрация дырок в базе, q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, U_B - напряжение на переходе эмиттер-база, n_i – собственная концентрация носителей заряда в кремнии, $N(0)$– концентрация легирующей примеси в базе на границе с эмиттером, $E(x)$ – напряженность встроенно-

го электрического поля, $\tau_p(x)$ – время жизни неравновесных дырок в базе, D_p и μ_p– их коэффициент диффузии и подвижность, W_A – ширина активной базы.

Напряженность встроенного электрического поля $E(x)$ задается [2]:

$$E(x) = -\frac{kT}{q}\frac{1}{N(x)}\frac{dN(x)}{dx}, \quad (2)$$

где $N(x)$– концентрация легирующей примеси в базе. Эффект Эрли, или зависимость толщины базы от напряжения на коллекторе [3]:

$$W_A = W_{A0} - 0.5 \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_{dc}(N_{ac}+N_{db})}{qN_{ac}N_{db}}}\sqrt{1-\frac{U_C}{U_{dc}}}, \quad (3)$$

где W_{A0} – толщина активной базы при разомкнутой цепи коллектора, U_{dc} – потенциальный барьер между базой и коллектором, U_C – отрицательное напряжение на коллекторе, ε – диэлектрическая проницаемость кремния, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, N_{ac} и N_{db} – средние концентрации акцепторов в коллекторе и доноров в базе.

В стационарном случае уравнение (1) представим в виде неоднородного дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами относительно $p(x)$:

$$\frac{p(x)-p_n(x)}{\tau_p(x)} + Dp\frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x)\frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x)\mu_p\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

Решение осуществляется численно конечно-разностным методом [4] путем его замены дискретным аналогом, полученным на разностной сетке с количеством узлов N и шагом $h_i=x_{i+1}-x_i$, i=0, 1, …, N-1, N, где x_0=0, $x_N=W_A$. В результате получаем трехточечное уравнение следующего вида:

$$y_{i+1}\left(\frac{D_{pi}}{h_i^2}-\frac{\mu_{pi}E_i}{2h_i}\right) - y_i\left(\frac{2D_{pi}}{h_i^2}+\frac{1}{\tau_{pi}}+\mu_{pi}\frac{E_{i+1}-E_i}{h_i}\right) + y_{i-1}\left(\frac{D_{pi}}{h_i^2}+\frac{\mu_{pi}E_i}{2h_i}\right) + \frac{p_{ni}}{\tau_{pi}} = 0 \quad (5)$$

В координатной форме уравнение (5) имеет вид:

$$\begin{cases} y_0 = \lambda_1 y_1 + \mu_1 \\ -a_i y_{i-1} + c_i y_i - b_i y_{i+1} = f_i \\ y_N = \lambda_2 y_{N-1} + \mu_2 \end{cases}, \text{ для } i=1, 2,\ldots, N\text{-}1, N \quad (6)$$

При граничных условиях первого рода, т.е. заданных значениях функции p на границах области моделирования, λ_1 и λ_2 равны 0. Тогда

$$y_0 = \mu_1 = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}$$

$y_N=\mu_2=0$.

Система (6) является системой линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) вида $Ay=f$, где матрица коэффициентов A имеет трехдиагональный вид, и все ее коэффициенты равны 0, за исключением центральной и двух побочных диагоналей.

Систему (6) решаем методом прогонки [4], который является частным случаем метода Гаусса для решения разреженных СЛАУ, и получаем значения y_i по узлам сетки дискретизации, или распределение неравновесных дырок по активной базе биполярного транзистора.

Что касается зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда от дозы, энергии и типа излучения, то в общем случае, как это подтверждается экспериментальными данными, она задается формулой [1, 3]:

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (7)$$

где τ_0 – время жизни дырок до облучения, τ_Φ – время жизни дырок при облучении, Ф - доза облучения и k_τ – коэффициент радиационного изменения времени жизни дырок, зависящий как от типа и энергии радиационных частиц, так и от параметров и режима работы прибора.

Для потока нейтронов со средней энергией 1,4 МэВ для p-n-p биполярных транзисторов в режиме усиления данный коэффициент имеет вид [1]:

$$\frac{1}{k_\tau} = 4\cdot 10^4 + 5{,}76\cdot 10^6 \cdot \left(\frac{p}{n}\right)^{0{,}534} \quad (8)$$

Как видим, k_τ зависит от концентрации равновесных и неравновесных носителей в базе и представляет собой массив значений в координатном пространстве.

Для гамма-квантов в литературных источниках нет формулы для расчета k_τ, поэтому, основываясь на результатах эксперимента по облучению биполярных транзисторов гамма-квантами с энергией 1.2 МэВ, был применен метод подгонки для определения данного коэффициента. На рисунке 1 показано распределение неравновесных носителей по активной базе биполярного транзистора до и после облучения его гамма-квантами 1.2 МэВ.

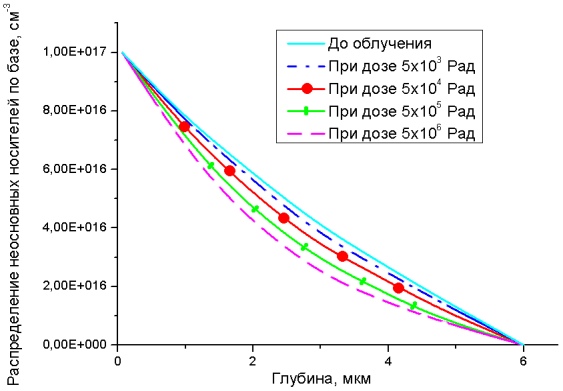


Рис. 1. Распределение неравновесных носителей заряда по базе биполярного транзистора до и после облучения гамма-квантами 1.2 МэВ

Fig. 1. Nonequilibrium charge carrier distribution in the base of BJT before and after 1.2 MeV γ-irradiation

Для более точного расчета распределения неравновесных носителей заряда по базе биполярных транзисторов следует использовать двумерное приближение [5], поскольку лишь в данном случае учитываются рекомбинационные процессы в пассивной базе биполярного транзистора.

Основываясь на найденном распределении неравновесных носителей заряда по базе биполярного транзистора, можно определить плотности токов [3,5] через эмиттерный:

$$j_{pE} = \frac{\partial p(0)}{\partial x} eD_p \quad (9)$$

и коллекторный переходы:

$$j_{pK} = \frac{\partial p(W_A)}{\partial x} eD_p . \quad (10)$$

Интегрируя (9) и (10) по всей площади соответствующих переходов, находим токи эмиттера и коллектора. Ток базы будет представлять разность между током эмиттера и током коллектора. Коэффициентом усиления в схеме с общим эмиттером является отношение тока коллектора к току базы.

На рисунке 2 приведены результаты моделирования изменения коэффициента усиления биполярного транзистора при облучении гамма-квантами с энергией 1.2 МэВ и потоком нейтронов со средней энергией 1.4 МэВ.

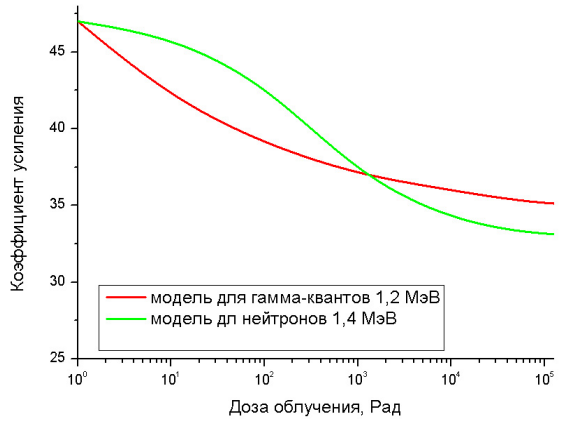


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления биполярного транзистора от дозы облучения гамма-квантами 1,2 МэВ и нейтронами 1.4 МэВ

Fig. 2. Dependence of BJT current gain on 1.2 MeV γ-radiation and 1.4 MeV neutron flux dose

На рисунке 3 показана зависимость коэффициента усиления биполярного транзистора от дозы облучения гамма-квантами 1.2 МэВ при использовании различных методов для расчета распределения неравновесных носителей заряда по базе. Как видно, наиболее точные результаты дает двумерная модель.

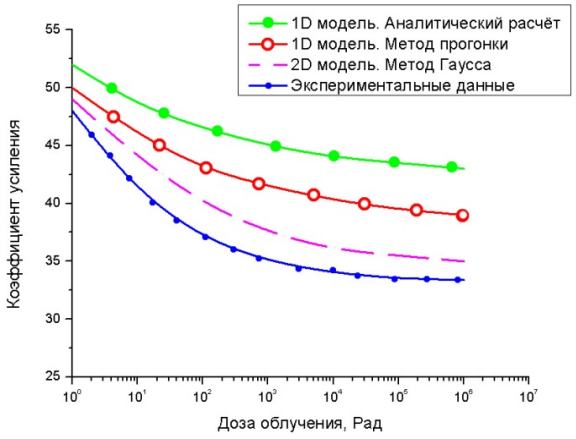


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления биполярного транзистора от дозы облучения гамма-квантами 1.2 МэВ

Fig. 3. Dependence of BJT current gain on 1.2 MeV γ-radiation dose

Заключение

Была разработана физико-математическая модель радиационных изменений рабочих характеристик биполярных транзисторов, в основе которой лежит численное решение уравнения непрерывности для неравновесных носителей заряда в базе, время жизни которых сокращается при облучении потоком радиационных частиц или электромагнитным излучением.

В результате моделирования с использованием разработанной модели и согласно данным экспериментальных исследований было установлено, что ионизирующее излучение, в частности гамма-кванты и нейтроны приводят к существенному уменьшению одной из основных характеристик биполярных транзисторов – коэффициента усиления.

Характер зависимости коэффициента усиления от дозы облучения не является линейным и зависит от типа радиационных частиц. Также установлено, что изменения в коэффициенте усиления наблюдаются уже при низких дозах облучения, а скорость его падения с ростом дозы уменьшается.

Двумерная модель для расчета распределения неравновесных носителей заряда более точно соответствует результатам эксперимента, поскольку учитывает рекомбинационные процессы как в активной, так и в пассивной базе.

Библиографические ссылки

1. Вологдин Э.Н., Лысенко А.П., Радиационная стойкость биполярных транзисторов. Москва; 2000. 101 с.
2. Степаненко И., Основы транзисторов и транзисторных схем. Москва: Наука; 1977. 672 с.
3. Miskiewicz S.A., Komarov A.F., Komarov F.F., Zayats G.M., Soroka S.A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain. *ActaPhysicaPolonica* 2017; 132(2): 288–290.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. Москва: Наука; 1989.
5. Мискевич С.А., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Заяц Г.М., Ювченко В.Н., Ластовский С.Б., Богатырев Ю.В. Моделирование радиационной стойкости биполярных транзисторных структур на кремнии. В кн.: Материалы 8-ой Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», (24–28 сентября 2018 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2018. С. 208–210.

References

1. Vologdin E.N., Lysenko A.P. Radiacionnaya stoykost bipolyarnykh tranzistorov. [Radiation hardness of BJT]. Moscow; 2000. 101 p. (In Rusian).
2. Stepanenko I. Osnovy tranzistorov I tranzistornykh skhem. Moscow: Nauka; 1977. 672 p. (In Russian).
3. Miskiewicz S.A., Komarov A.F., Komarov F.F., Zayats G.M., Soroka S.A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain. *ActaPhysicaPolonica* 2017; 132(2): 288–290.
4. Samarskiy A.A. Teoriya raznostnykh skhem. [Differential schemes theory]. Moscow: Nauka; 1989. (In Russian).
5. Miskiewicz S.A., Komarov F.F., Komarov A.F., Zayats G.M., Yuvchenko V.N., Lastovskiy S.B., Bogatyryov Yu.V. Modelirovaniye radiacionnoy stoykosti bipolyarnykh tranzistornykh struktur na kremnii. [Simulation of radiation hardness of bipolar transistor structures of silicon]. V kn.: Materialy VIII Mezhdunarodnoy nauchnoy konferencii “Aktualnyye problemy fiziki tvyordogo tela” (2018, September, 24–28), Minsk. Minsk: Izdatelskiy centr BGU; 2018: 208–210. (In Russian).

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю.М. Покотило[1)], А.Н. Петух[1)], А.В. Гиро[1)], И.А. Свито[1)], С.Б. Ластовский[2)], Д.В. Шестовский[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
pokotilo@bsu.by, petuch@bsu.by, giro@bsu.by, svito@bsu.by
[2)]*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,*
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, lastov@iftt,bas-net.by
[3)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,*
ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, shchytrovets96@gmail.com

Исследовалась радиационная стойкость кремниевых детекторов ионизирующего и оптического излучений при воздействии электронов с энергией 6 МэВ и гамма-квантами ^{60}Co. Определены константы радиационного повреждения времени жизни и коэффициент радиационного повреждения обратного тока. Показано, что токовая чувствительность фотодиодов описывается линейной функцией в широком диапазоне потоков облучения. Однако ее величина экспоненциально уменьшается с ростом потока облучения. Температура измерения не влияет на линейность люкс-амперной характеристики.

Ключевые слова: радиационные дефекты; емкостная спектроскопия глубоких уровней; кремний; время жизни; фотодиод; гамма-квант.

RADIATION RESISTANCE OF SILICON RADIATION DETECTORS

Yu.M. Pokotilo[1)], A.N. Petukh[1)], A.V. Giro[1)], I.A. Svito[1)], S.B. Lastovskii[2)], D.V. Shestovskii[3)]
[1)]*Belarussian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
pokotilo@bsu.by, petuch@bsu.by, giro@bsu.by, svito@bsu.by
[2)]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,*
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@iftt,bas-net.by
[3)]*Joint-stock company "Integral",*
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, shchytrovets96@gmail.com

The radiation resistance of silicon detectors of ionizing and optical radiation at exposure to electrons with energy of 6 MeV and ^{60}Co gamma rays. The constants of radiation damage to life $K_e = 1.8 \cdot 10^{-8}$ cm$^2 \cdot$s^{-1} and $K_r = 8.8 \cdot 10^{-12}$ cm$^2 \cdot$s^{-1}, the coefficient of radiation damage to reverse current $K = 2 \cdot 10^{-25}$ A$\cdot$cm^{-2} are determined. It is shown that the current sensitivity of photodiodes is described by a linear function in a wide range of radiation fluxes. However, its value decreases exponentially with increasing flux of radiation $S = A_0 \cdot \exp(-\Phi/\Phi_1)$, $A = 0.43$, $\Phi_1 = 4.3 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}. Temperature measurement does not affect the linearity of lux-ampere characteristic.

Keywords: radiation defects; deep level transient spectroscopy; silicon; carrier lifetime; photodiode; gamma quantum.

Введение

Проблема повышения радиационной стойкости полупроводниковых материалов, используемых для создания электронных приборов, которые длительное время должны сохранять эксплуатационные параметры в радиационных полях, была и остается актуальной [1]. Один из подходов к решению этой проблемы заключается в разработке материалов стойких к радиационным воздействиям [2].

Целью настоящей работы являлось исследование радиационных нарушений кремниевых детекторов электронами и гамма-квантами, установление природы дефектов и их влияние на параметры детектора.

Методика эксперимента

Для определения параметров глубоких уровней использовался так называемый метод DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy — нестационарная спектроскопия глубоких уровней). Достоинствами этого емкостного метода является высокая чувствительность, возможность определения спектра глубоких уровней почти по всей ширине запрещенной зоны, возможность определения параметров глубоких уровней при изменении их заполнения как основными, так и неосновными носителями. Методика позволяет определить следующие параметры центров: энергетическое положение уровня в запрещенной зоне; сечение захвата электрона или дырки на глубокий уровень; концентрацию каждого центра в отдельности.

Для определения фотоэлектрических характеристик p^+-n диодов измерялись их вольт-амперные и люкс-амперные характеристики при различных температурах.

Исследования были проведены на p^+-n диодах, изготовленный из зонного кремния (ρ=1 кОм·см) и выращенного методом Чохральского (ρ= 50 Ом·см), легированных фосфором.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображены спектры DLTS кремния, облученного быстрыми электронами с энергией E=6 МэВ, для трех различных окон регистрации. Видно, что максимумы пиков при увеличении окна регистрации смещаются в более низкотемпературную область. Это в соответствие с зависимостями Аррениуса позволяет определить

параметры наблюдаемых дефектов. Полученные результаты и литературные данные приведены в таблице.

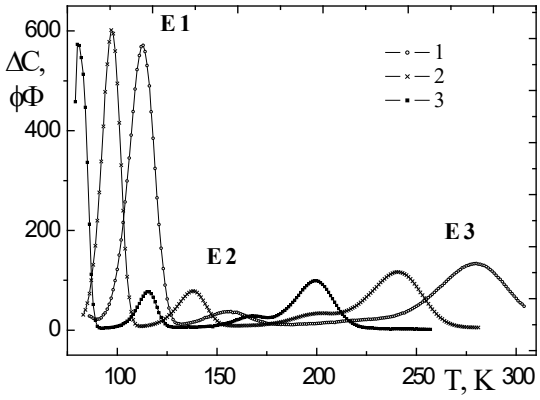


Рис. 1. Спектры DLTS кремния, облученного электронами Ф = $2\cdot10^{-12}$ см^2, при различных окнах регистраций t_p (мкс): 1 – $2\cdot10^2$; 2 – $5\cdot10^3$; 3 – $5\cdot10^5$

Fig. 1. DLTS spectra of electron irradiated silicon (F = $2\cdot10^{-12}$ cm^2) with different registration time t_r (μs): 1 – $2\cdot10^2$; 2 – $5\cdot10^3$; 3 – $5\cdot10^5$

Таблица. Параметры дефектов в кремнии, облученном электронами

Table. Parameters of defects in electron irradiated silicon

	Энергия ионизации, эВ		Сечение захвата, 10^{-14} см^2		Идентификация дефекта
	Эксп.	Лит.	Эксп.	Лит.	
E1	0.175	0.174	68.1	60	VO
E2	0.271	0.246	2.77	3.1	$VV^{(=/-)}$
E3	0.365	0.358	1.53	2	не идентифицир.

Из анализа данных, приведенных в таблице, и из спектров DLTS следует, что преобладающий по концентрации тип дефекта для образцов, облученных электронами – А-центр. Основным процессом дефектообра-зования в облученном кремнии - полупроводника с узкой запрещенной зоной и сравнительно большой пороговой энергией дефектообразования - является объемный механизм повреждения кристаллической структуры в результате смещения атомов решетки. Образования дефектов в кремнии, как видно из таблицы, сопровождается образованием дополнительных энергетических уровней в энергетической запрещенной зоне полупроводника. Глубокие уровни вблизи центра энергетической запрещенной зоны (генерационно-рекомбинационные уровни) обладают большим сечением захвата неравновесных носителей заряда. Поэтому, время жизни неравновесных носителей заряда у полупроводников является наиболее чувствительным к облучению. В связи с этим, исследования времени жизни могут быть использованы для прогнозирования качества и радиационной стойкости полупроводниковых детекторов. Можно определить коэффициент радиационного повреждения времени жизни высокоэнергетическими электронами в соответствии с выражением:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + K_e\Phi\,, \qquad (1)$$

где $K_e = 1.8\cdot10^{-8}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$, Ф – поток облучения. Соответствующий коэффициент при облучении гамма-квантами равен $K_\gamma = 8.8\cdot10^{-12}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$.

В ходе работы был проведен изохронный отжиг (в течение 20 минут) исследуемого образца зонного кремния, облученного электронами. График на рис. 2 показывает восстановление времени жизни неосновных носителей заряда и удаление радиационных дефектов в результате отжига. На участке от 300 до 400 °С происходит резкое восстановление до исходных значений времени жизни и полный отжиг РД.

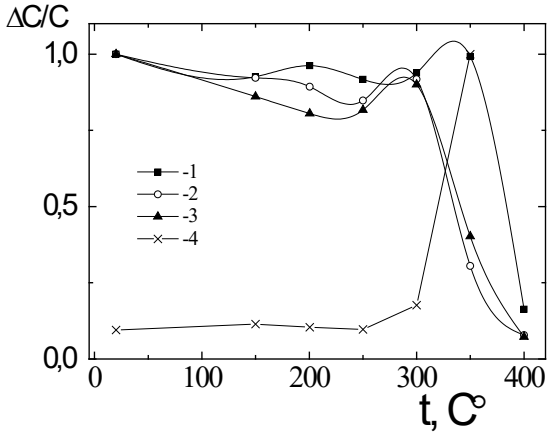


Рис. 2. Изохронный отжиг (20 мин.) дефектов (1–3) и восстановление времени жизни носителей заряда (4)

Fig. 2. Isochronous annealing (20 min.) of defects (1–3) and carrier lifetime recovery (4)

Из анализа рис. 3 видно, что наблюдаемая зависимость может быть описана линейной функцией:

$$I(\Phi) = I_0 + K_I\cdot\Phi\,, \qquad (2)$$

где $K_I = 2\cdot10^{-25}$ А·см$^{-2}$ – коэффициент радиационного повреждения обратного тока, $I_0 = 2\cdot10^{10}$ А.

На рис. 4 представлены люкс-амперные характеристики при различных дозах облучения. Из анализа приведенных на рисунке зависимостей следует, что при потоках облучения вплоть до $6\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ они описываются линейной функцией. Однако наклон этих зависимостей, т.е. токовая чувствительность S, уменьшается с ростом потока облучения.

На рис. 5 показана зависимость токовой чувствительности от потока облучения.

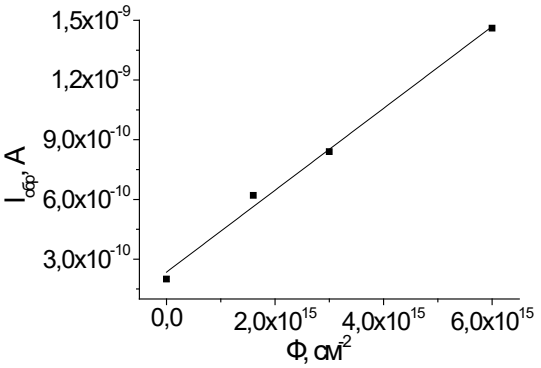


Рис. 3. Изменение обратного темнового тока и его линейная интерполяция (сплошная линия) от потока облучения гамма-квантами ^{60}Co

Fig. 3. Reverse dark current change and its linear interpolation (solid) from the irradiation flux of gamma quanta ^{60}Co

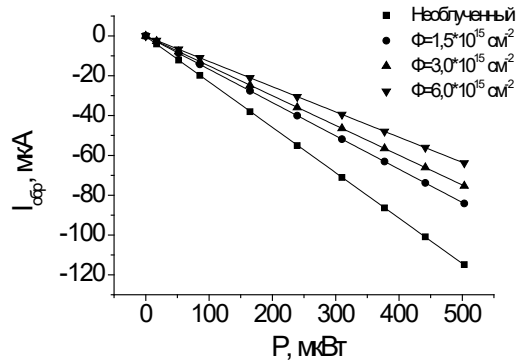


Рис. 4. Зависимости величины фототока от мощности излучения кремниевого светодиода для различных потоков облучения

Fig. 4. Dependences of the photocurrent on the radiation power of silicon LED for various irradiation fluxes

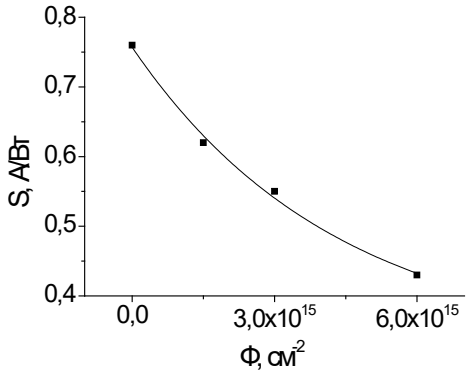


Рис. 5. Зависимость токовой чувствительности фотодиода от потока облучения

Fig. 5. Current sensitivity dependence of the photodiode from the irradiation flux

Полученная зависимость представлена на рисунке сплошной линией и описывается выражением:

$$S = A_0 \cdot \exp(-\Phi / \Phi_1), \qquad (3)$$

где $A_0 = 0.43$, $\Phi_1 = 4.\cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

На рис. 6 приведены люкс-амперные характеристики в зависимости от температуры измерения. Видно, что токовая чувствительность сохраняет линейность при увеличении температуры вплоть до 375 ^{0}C.

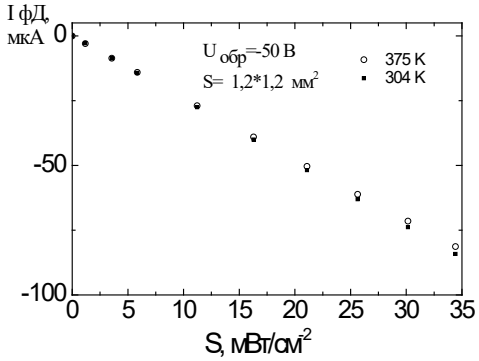


Рис. 6. Люкс-амперная характеристика фотодиода при различных температурах измерения

Fig. 6. Lux-ampere characteristic of the photodiode at different measurement temperatures

Заключение

Определены константы радиационного повреждения времени жизни и коэффициент радиационного повреждения обратного тока. Показано, что токовая чувствительность фотодиодов описывается линейной функцией в широком диапазоне потоков облучения. Однако, ее величина экспоненциально уменьшается с ростом потока облучения. Температура измерения не влияет на линейность люкс-амперной характеристики.

Библиографические ссылки

1. Кабальнов Ю.А., Труфанов А.Н., Оболенский С.В. Исследование радиационной стойкости фотодиодов на структурах кремний-на-сапфире. *Физика и техника полупроводников* 2019; 53(3): 388-395.
2. Абдинов Д.Ш., Аскеров К.А., Гаджиева И.И., Бекташи М.Г. Радиационно-стойкие фотоприемники на область спектра 0,35-1,1 мкм. *Прикладная физика* 2008*; 5: 106-109.*

References

1. Kabalnov Yu.A., Trufanov A.N., Obolensky S.V. Issledovanie radiatsionnoy stoykosti fotodiodov na strukturakh kremniy-na-sapfire. [Radiation hardness of silicon-on-sapphire photodiodes]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 2019; 53(3): 388-395. (In Russian).
2. Abdinov D.Sh., Askerov K.A., Gadzhieva V.I., Bektashi M.G. Radiatsionno-stoykie fotopriemniki na oblast' spektra 0,35-1,1 mkm. [Radiation-resistant photodetectors for the 0.35-1.1 μm area]. *Prikladnaya fizika* 2008; 5: 106-109. (In Russian).

СПЕКТРЫ НПВО ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, Е.В. Гринюк, Ю.Н. Янковский
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by

Исследованы процессы модификации спектров нарушенного полного внутреннего отражения имплантированных ионами бора с энергией 60 кэВ в интервале доз $1\cdot10^{15}$–$1\cdot10^{16}$ $см^{-2}$ пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 и 2.5 мкм. В спектрах НПВО облученных ионами B^+ структур фоторезист-кремний наблюдается подъем фона поглощения с ростом дозы имплантации, обусловленный вероятнее всего процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое. В процессе ионной имплантации происходила интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос и появлении интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115 $см^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности C=C=O. В имплантированных образцах наблюдалось смещение в низкоэнергетичную область на 2-4 $см^{-1}$ максимумов валентных колебаний C-H–связей и перераспределению интенсивностей между этими максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума. Аналогичный эффект наблюдался также для плоскостных деформационных колебаний O-H связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец.

Ключевые слова: диазохинонноволачный резист; имплантация; ионы бора; спектры нарушенного полного внутреннего отражения.

FTIR SPECTRA OF DIAZO-QUINONNOVOLAC PHOTORESIST FILMS ON SILICON IMPLANTED BY BORON ION

V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, S.D. Brinkevich, E.V. Grinyuk, Yu.N. Yankovski
Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by

The processes of modification under ion implantation of frustrated total internal reflection (FTIR) spectra of diazoquinone-novolak photoresist films were studied. Films of positive photoresist FP9120 with a thickness of 1.0 and 2.5 μm were deposited by centrifuging on the KDB-10 silicon plates with orientation (111). Implantation with 60 keV B^+ ions in the dose range of 10^{15}–10^{16} cm^{-2} in the constant ion current mode (current density j = 4 μA / cm^{-2}) was conducted at room temperature in a residual vacuum not worse than 10^{-5} Pa on the *Vesuvius*-6 ion beam accelerator. The FTIR spectra were recorded in the range 400-4000 cm^{-1} on ALPHA spectrophotometer (Bruker Optik GmbH) at room temperature. In the FTIR spectra of photoresist-silicon irradiated with H-ion ions, a rise in the background is observed with increasing implantation dose, most likely due to scattering processes at the photoresist-silicon interface and on impurity-impurity inclusions in the implanted layer. In the process of ion implantation, an intense transformation of the spectrum took place, expressed in the redistribution of the intensity of the bands and the appearance of intense bands with maxima at 2151 and 2115 cm^{-1}, due to the stretching vibrations of double cumulative bonds, in particular C = C = O. In implanted samples, a shift to the low-energy region by 2–4 cm^{-1} of the maxima of the C – H bond vibrations and a redistribution of intensities between these maxima in favor of a lower-energy maximum was observed. A similar effect was also observed for plane deformation vibrations of O – H bonds and pulsation vibrations of the carbon skeleton of aromatic rings.

Keywords: diazoquinone novolac resist; implantation; boron ions; spectra of impaired total internal reflection.

Введение

В последние годы интерес к исследованию индуцированных ионным облучением процессов в полимерных материалах обусловлен острой потребностью разработки новых материалов для применений в различных сферах деятельности, в частности, в космической технике и медицине. С другой стороны, ионная имплантация широко применяется в современной электронике и позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси и характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного О-нафтхинондиазида и фенол-формальдегидной смолы [1].

Взаимодействие ДХН-резистов с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные ионным облучением практически не изучены несмотря на то, что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов [1]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния имплантации ионов бора на спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок диазохинонноволачного резиста марки ФП9120.

Методы исследования

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,0 и 2,5 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 8300 и 1200 об/мин, соответственно. Перед формированием пленки фоторезиста (ФР) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50-55 минут при температуре 88 °С.

Имплантация ионами B^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1\cdot10^{15}$–$1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность тока j = 4 мкА/см$^{-2}$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Спектры НПВО структур фоторезист-кремний регистрировались в диапазоне ν = 400-4000 см$^{-1}$ спектрофотометром *ALPHA* (*Bruker Optik GmbH*) при комнатной температуре

Экспериментальные результаты

В спектрах НПВО всех исследовавшихся пленок фоторезист-кремний наблюдался подъем фона поглощения при уменьшении частоты наиболее выраженный при ν < 2000 см$^{-1}$. Фон во всем исследуемом диапазоне длин волн снижался при увеличении толщины пленки фоторезиста и возрастал с ростом дозы имплантации (рис. 1). Вероятнее всего, указанные эффекты обусловлены процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое.

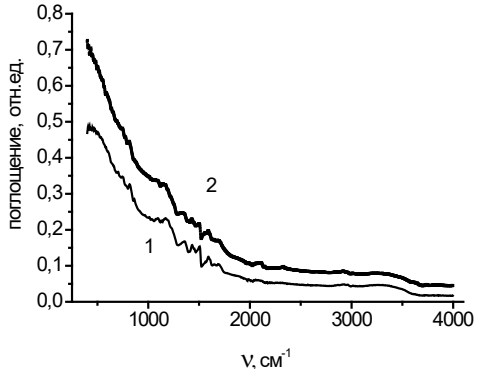


Рис. 1. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами B^+ дозой $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ (2) пленок позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 мкм

Fig. 1. The FTIR spectra of the original (1) and B+ ions implanted with a dose of $1\cdot10^{16}$ cm^{-2} (2) FP9120 positive photoresist films with a thickness of 1.0 μm

В пленках толщиной 1 мкм полосы поглощения имели низкую интенсивность (рис. 1). При увеличении толщины пленки до 2.5 мкм в спектрах НПВО наблюдалось большое количество полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями (рис. 2). В области валентных колебаний, связанных Н-связью О-Н–групп наблюдалась широкая полоса с максимумом ~ 3307 см$^{-1}$, обусловленная суперпозицией большого количества узких полос (рис. 2а). В исходном фоторезисте в области валентных колебаний свободных О-Н–групп наблюдались 4 слабо выраженных полосы с максимумами при 3648, 3627, 3609 и 3586 см$^{-1}$, которые после имплантации B^+ исчезали. Кроме того, имплантация приводила к смещению в низкоэнергетическую область на 28 см$^{-1}$ полосы связанных О-Н–групп. Интенсивность этой полосы после имплантации возрастает (рис. 2а).

В области валентных колебаний С-Н–связей (рис. 2б) наблюдалась широкая структурированная полоса поглощения с 3 выраженными максимумами (3014, 2963 и 2930 см$^{-1}$). Отметим, что в стерически затрудненном феноле наиболее интенсивная линия валентных колебаний имеет максимум при ~ 2950 см$^{-1}$. Имплантация B^+ приводила к слабому смещению в низкоэнергетичную область на 2-4 см$^{-1}$ указанных локальных максимумов и перераспределению интенсивностей между максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума 2926 см$^{-1}$.

В области валентных колебаний кратных связей 1800-2500 см$^{-1}$ (рис. 2в) ионная имплантация приводила к появлению двух интенсивных полос поглощения с максимумами при 2151 и 2115 см$^{-1}$. Этот диапазон частот характерен для кумулятивных двойных связей С=С=Х [2]. Так в спектрах кетена наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 2150 см$^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями С=С=О связи. Как отмечалось в [2] кетены являются производными О-нафтхинондиазида при облучении в безводной атмосфере, имеющей место при ионной имплантации. В области 2100-2140 см$^{-2}$ наблюдается полоса валентных колебаний тройной связи R-C≡C-H в алкинах [3]. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют об интенсивном формировании в процессе ионной имплантации в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей.

В диапазоне частот 1470-1750 см$^{-1}$ в процессе ионной имплантации наблюдалась интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос (рис. 2г). Так интенсивность ряда полос, в частности, 1594 и 1561 см$^{-1}$, возрастала, других (1606 и 1653 см$^{-1}$) – снижалась, вплоть до исчезновения. Полосы в диапазоне частот 1600 -1575 см$^{-1}$ обычно связывают с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца [2]. Также валентными колебаниями ароматического кольца обусловлена полоса с максимумом ~ 1500 см$^{-1}$, интенсивность которой в процессе имплантации существенно не изменяется. Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить, что существенного разрушения или повреждения ароматических колец при ионной имплантации за областью пробега ионов не наблюдается, однако меняется их окружение, что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний.

Вышесказанное относится также к полосе 1430-1455 см$^{-1}$ (рис. 2д), обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца [2]. У нее в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности между максимумами 1451 и 1433 см$^{-1}$. Отметим, что в имплантированных слоях появляется новая полоса с максимумом 1403 см$^{-1}$, природа которой пока не ясна. Широкая полоса с максимумом ~ 1360 см$^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями связанных О-Н-групп [2]. Интенсивность ее снижается при ионной имплантации.

В области плоскостных деформационных колебаний О-Н связей (рис.2е) также, как и в случае с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца, наблюдалось перераспределение интенсивностей между полосами и смещение максимумов полос в низкоэнергетическую область на ~ 2 см$^{-1}$.

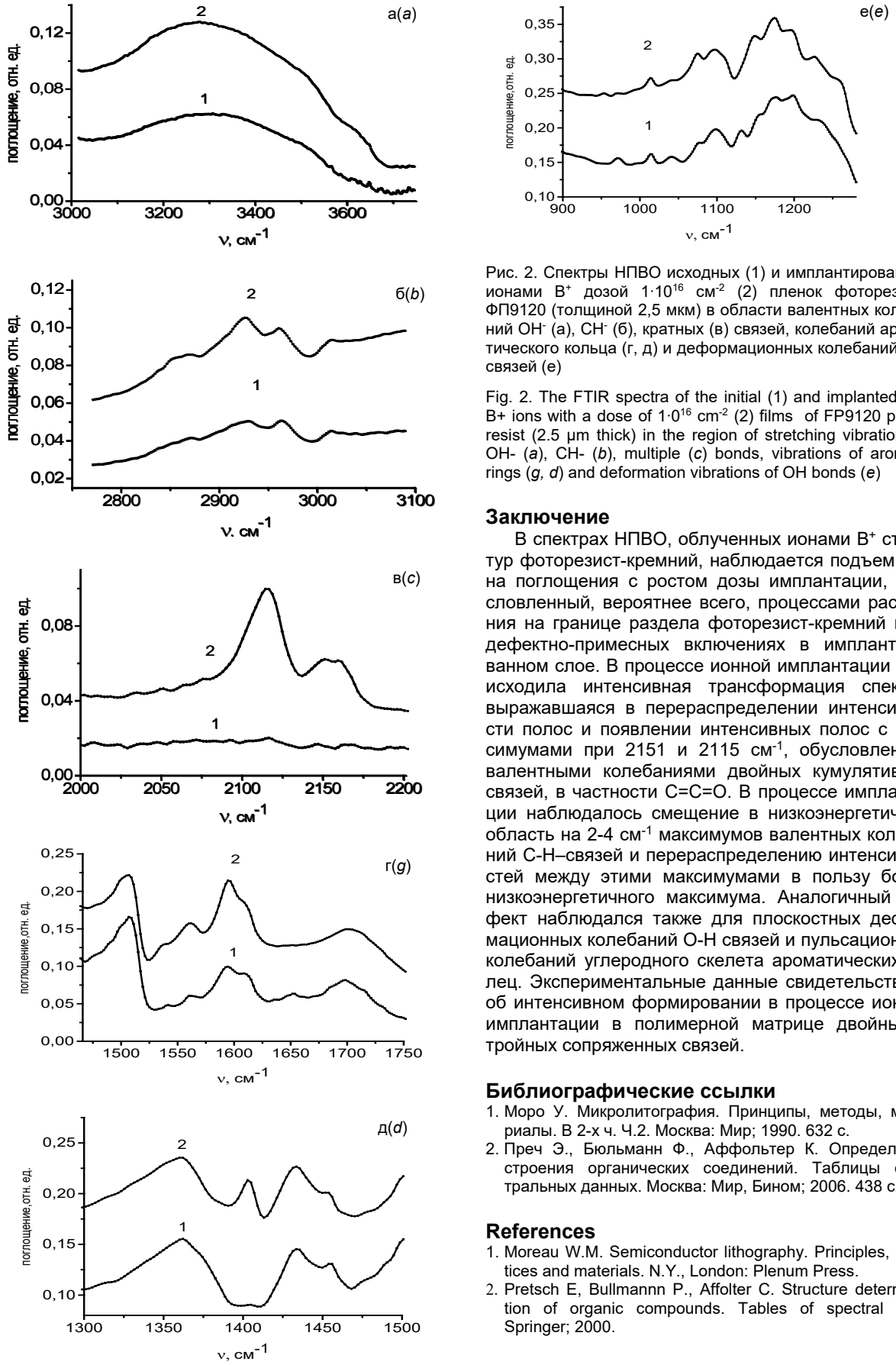


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами B^+ дозой $1 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$ (2) пленок фоторезиста ФП9120 (толщиной 2,5 мкм) в области валентных колебаний OH^- (а), CH^- (б), кратных (в) связей, колебаний ароматического кольца (г, д) и деформационных колебаний О-Н связей (е)

Fig. 2. The FTIR spectra of the initial (1) and implanted with B+ ions with a dose of $1 \cdot 0^{16}$ cm^{-2} (2) films of FP9120 photoresist (2.5 μm thick) in the region of stretching vibrations of OH- (*a*), CH- (*b*), multiple (*c*) bonds, vibrations of aromatic rings (*g, d*) and deformation vibrations of OH bonds (*e*)

Заключение

В спектрах НПВО, облученных ионами B^+ структур фоторезист-кремний, наблюдается подъем фона поглощения с ростом дозы имплантации, обусловленный, вероятнее всего, процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое. В процессе ионной имплантации происходила интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос и появлении интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115 $см^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности C=C=O. В процессе имплантации наблюдалось смещение в низкоэнергетичную область на 2-4 $см^{-1}$ максимумов валентных колебаний С-Н–связей и перераспределению интенсивностей между этими максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума. Аналогичный эффект наблюдался также для плоскостных деформационных колебаний О-Н связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивном формировании в процессе ионной имплантации в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей.

Библиографические ссылки

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. Москва: Мир; 1990. 632 с.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Москва: Мир, Бином; 2006. 438 с.

References

1. Moreau W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. N.Y., London: Plenum Press.
2. Pretsch E, Bullmannn P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Springer; 2000.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПЛАНТАЦИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ SiC

К. Тынышбаева[1)], А. Козловский[2)], К.К. Кадыржанов[1)]
[1)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*
[2)]*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*
tinishbaeva.kimbat@mail.ru, kozlovskiy.a@inp.kz, kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

В работе представлены результаты изменения структурных свойств керамик на основе SiC в результате облучения тяжелыми ионами Ni^{12+} с энергией 20 кэВ/заряд и флюенсом 10^{14} и $5x10^{14}$ ион/см^2. В ходе исследования установлены зависимости изменения морфологии поверхности исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения. Согласно полученным данным, при взаимодействии налетающих ионов с веществом, на поверхности образуются области с повышенным содержанием углерода. Данные области представляют собой скопление дефектов и деформированных участков керамики. При этом увеличение флюенса облучения до $5x10^{14}$ ион/см^2 приводит к имплантации ионов никеля в кристаллическую структуру приповерхностного слоя. Согласно данным энергодисперсионного анализа содержание имплантированного никеля составляет 0.03-0.05 ат. %. При этом облучение и последующая имплантация никеля приводит к изменению параметров и объема кристаллической решетки, что свидетельствует об изменении плотности керамики.

Ключевые слова: керамики; ионизирующее излучение; имплантация; радиационные дефекты; конструкционные материалы.

RESEARCH OF THE IMPACT OF IMPLANTATION OF LOW ENERGY IONS ON STRUCTURAL PROPERTIES OF SiC CERAMICS

K. Tynyshbaeva[1)], A.L. Kozlovskiy[2)], K.K. Kadyrzhanov[1)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

The paper presents the results of changes in the structural properties of ceramics based on SiC as a result of irradiation with heavy Ni^{12+} ions with an energy of 20 keV / charge and a fluence of 10^{14} and $5x10^{14}$ ions/cm^2. In the course of the study, the dependences of the change in the surface morphology of the studied ceramics depending on the irradiation fluence were established. According to the data obtained, in the interaction of the incident ions with a substance, regions with a high carbon content are formed on the surface. These areas are an accumulation of defects and deformed portions of ceramics. At the same time, an increase in the irradiation fluence up to $5x10^{14}$ ion / cm^2 leads to the implantation of nickel ions into the crystal structure of the surface layer. According to the data of the energy dispersive analysis, the content of the implanted nickel is 0.03–0.05 at. % In this case, irradiation and subsequent implantation of nickel leads to a change in the parameters and volume of the crystal lattice, which indicates a change in the density of ceramics.

Keywords: ceramics; ionizing radiation; implantation; radiation defects; structural materials.

Введение

Развитие ядерной промышленности и ядерной энергетики требует применения новых классов материалов, которые отвечают высоким механическим, термическим, изоляционным требованиям, а также должны обладать высокой радиационной стойкостью к различным видам ионизирующего излучения [1-4].

Одним из классов новых материалов, соответствующих данным требованиям, являются керамические материалы на основе оксидов или нитридов. Благодаря своим уникальным физико-химическим, структурным, теплопроводящим и изоляционным свойствам, керамики на основе карбида кремния рассматриваются как один из перспективных материалов активной зоны реакторов Generation IV. При этом одним из важных условий применимости керамических материалов является их устойчивость к радиационному воздействию и ионизирующему излучению [5-7].

Карбид кремния является перспективным веществом, который нашел свое применение в качестве материалов для ядерных реакторов, микроэлекроники и т.д.

Экспериментальная часть

Ионная имплантация низкоэнергетическими ионами Ni^{12+} с энергией 20 кэВ керамик на основе SiC проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60». Флюенс облучения составил 10^{14} и $5x10^{14}$ ион/см^2.

Исследование структурных характеристик керамик проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO при использовании излучения CuK_α. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC. EVAv.4.2 и база данных ICDD PDF-2.

Результаты и их обсуждение

В случае применения новых материалов в качестве конструкционных наибольшему воздействию радиации и последующих процессов деградации

подвергается именно приповерхностный слой материала, которой напрямую или косвенно взаимодействует с ядерным топливом и продуктами деления, а также нейтронным излучением. При этом в приповерхностном слое облучение может вызвать частичную деградацию структуры за счет накопления высокой концентрации дефектов или аморфных включений, которые разрушают кристаллические и химические связи в керамике. Одним из способов повышения радиационной стойкости является ионная имплантация в приповерхностный слой которая приводит к изменению структурных и прочностных характеристик за счет внедрения ионов и образования примесных включений, приводящих к снижению радиационного воздействия. При облучении тяжелыми ионами с низкой энергией, основные структурные и морфологические изменения связаны с приповерхностным слоем толщиной не более 1 мкм.

На рис. 1 представлена динамика изменения основных дифракционных максимумов исследуемых образцов до и после облучения.

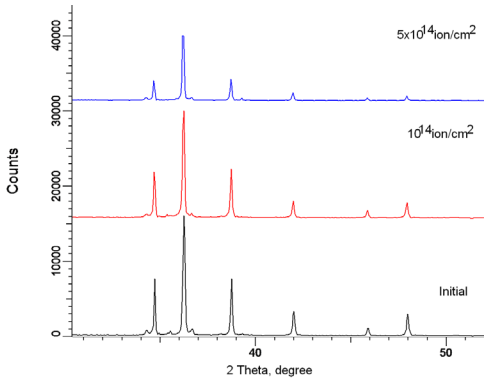


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the studied samples before and after irradiation

Согласно полученным данным, исходные образцы представляют собой поликристаллические структуры SiC с гексагонального типа кристаллической решетки, пространственной сингонии P3m1(156). Параметры кристаллической решетки исходного образца составили a=3.0366 Å, c=36.5117 Å, объем решетки V=291.6 Å^3, средний размер кристаллитов составил 85 нм. Для облученных образцов наблюдается изменение формы и интенсивности дифракционных максимумов, что свидетельствует о воздействии налетающих ионов на кристаллическую структуру. При этом искажение дифракционных максимумов свидетельствует о возникновении в структуре дополнительных искажений и деформаций, возникновение которых может быть обусловлено имплантацией ионов никеля в узлы или междоузлия кристаллической решетки. Для облученных образцов наблюдается незначительное снижение объема кристаллической решетки до 290.5 Å^3 и 289.4 Å^3 для образцов, облученных флюенсом 10^{14} и $5x10^{14}$ ион/см^2 соответственно. Уменьшение объема решетки свидетельствует об увеличении плотности керамики, которое обусловлено деформационными процессами и имплантацией ионов никеля в структуру керамик. Согласно данным энергодисперсионного анализа для образцов облученных флюенсом $5x10^{14}$ ион/см^2 в структуре наблюдается наличие атомов никеля в процентном содержании 0.03-0.05 ат. %, наличие которых свидетельствует о процессах имплантации с повышением флюенса. При этом согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 2) для облученных образцов в приповерхностном слое формирование дефектных областей, содержащих на своих границах высокое содержание углерода.

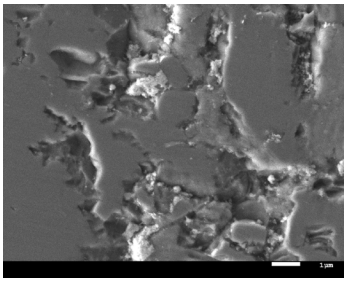


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности исследуемого образца после облучения флюенсом $5x10^{14}$ ион/см^2

Fig. 1. SEM image of the surface of the sample after irradiation with a flux of $5x10^{14}$ ion/cm^2

При этом, согласно данным результатов картирования, скопление никеля наблюдаются также вблизи границ дефектных областей, что может быть обусловлено миграцией никеля к границам с последующим образованием близи границ никелевых включений.

Заключение

В работе представлены результаты изменения структурных свойств керамик на основе SiC в результате облучения тяжелыми ионами Ni^{12+} с энергией 20 кэВ/заряд и флюенсом 10^{14} и $5x10^{14}$ ион/см^2. Ионная имплантация низкоэнергетическими ионами Ni^{12+} с энергией 20 кэВ керамик на основе SiC проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60». В ходе исследования установлены зависимости изменения морфологии поверхности исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения.

Библиографические ссылки / References

1. Kozlovskiy A., et al. Optical and structural properties of AlN ceramics irradiated with heavy ions. *Optical Materials* 2019; 91: 130-137.
2. Kozlovskiy A., et al. Influence of He-ion irradiation of ceramic AlN. *Vacuum* 2019; 163: 45-51.
3. Gladkikh T., et al. Radiation resistance of AlN ceramics as a result of irradiation with low-energy C2+ ions. *Materials Characterization* 2019; 150: 88-97.
4. Kozlovskii A.L., Dukenbaev K., and Zdorovets M.V. Radiation Defects in Aluminum Nitride-Based Ceramics. *High Energy Chemistry* 2019; 53(1): 71-75.
5. Dukenbayev K., et al. Investigation of radiation resistance of AlN ceramics. *Vacuum* 2019; 159: 144-151.
6. Kozlovskiy A. Influence of irradiation temperature on properties change of AlN ceramics. *Vacuum* 2018; 158: 93-100.
7. Kozlovskiy, A., et al. Effect of swift heavy ions irradiation on AlN ceramics properties. *Ceramics International* 2018; 44(16): 19787-19793.

ФОРМИРОВАНИЕ И ПАРАМЕТРЫ ФОТОАКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ АЛМАЗАХ

А.А. Хомич[1)], Р.А. Хмельницкий[2)], К.Н. Болдырев[3)], О.Н. Поклонская[4)], В.А. Дравин[2)], И.И. Власов[5)]
[1)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*
[2)]*Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия*
[3)]*Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Россия,*
[4)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[5)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, kn.boldyrev@gmail.com, olga.poklonskaya@tut.by, dravin@lebedev.ru, vlasov@nsc.gpi.ru

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) природных алмазов, имплантированных онами гелия с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в приповерхностном слое алмазов, и отожженных в вакууме при температурах до 1080 °С. В спектрах ФЛ выделены полосы гелийсодержащих центров HR1 и HR2 с бесфононными линиями (БФЛ) вблизи 536.5 и 560.5 нм, а также центры с БФЛ на 504 и 545 нм, исследованы зависимости их параметров как от температуры отжигов, так и от температуры измерения спектров ФЛ, а также проанализирована структура фононных крыльев центров HR1 и HR2. Обсуждаются перспективы использования имплантированных ионами гелия алмазов для задач оптической термометрии.

Ключевые слова: алмаз; фотолюминесценция; ионная имплантация; гелий; отжиги; дефекты.

FORMATION AND PARAMETERS OF PHOTOACTIVE CENTERS IN DIAMONDS IMPLANTED BY HELIUM IONES

A.A. Khomich[1)], R.A. Khmelnitsky[2)], K.N. Boldyrev[3)], O.N. Poklonskaya[4)], V.A. Dravin[2)], I.I. Vlasov[5)]
[1)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 pl. Vvedenskogo, 141190 Fryazino, Russia*
[2)]*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia*
[3)]*Institute of Spectroscopy, RAS, 5 Fizicheskaya Str., 108840 Troitsk, Moscow, Russia*
[4)] *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti prospekt, Minsk 220030, Belarus*
[5)] *Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, kn.boldyrev@gmail.com, olga.poklonskaya@tut.by, dravin@lebedev.ru, vlasov@nsc.gpi.ru

The photoluminescence (PL) spectra of natural diamonds implanted with helium ions with a set of energies and doses that provide uniform radiation damage in the near-surface layer of diamonds and annealed in vacuum at temperatures up to 1080 °C are studied., The bands of helium-containing centers HR1 and HR2 with zero-phonon lines (ZPL) near 536.5 and 560.5 nm and centers with ZPL at 504 and 545 nm, were obseved in the PL spectra. The dependences of parameters of the photooptical centers in helium-mplanted diamonds were examined vs. the annealing temperature and the temerature of PL spectra measurements. The phonon side-bands of the centers HR1 and HR2 were analyzed. The prospects of using helium-implanted diamonds for optical thermometry are discussed.

Keywords. diamond; photoluminescence; ion implantation; helium; annealing; defects.

Введение

Алмаз считается перспективным материалом нанофотоники и квантовой оптики. Алмазные материалы с формируемыми в них люминофорами на основе центров окраски демонстрируют замечательные свойства – яркость и стабильность при комнатной температуре, высокая квантовая эффективность, короткие излучательные времена жизни и узкие линии.

Ионная имплантация и последующий отжиг – стандартная процедура для формирования центров окраски в алмазе. Так для формирования наиболее востребованных на сегодняшний день NV центров применяется облучение алмаза ионами гелия или водорода. При этом предполагалось, что ионы He^+ химически инертны и не изменяют ощутимо фотофизические свойства алмазов, создавая при этом на порядок больше вакансий, чем ионы H^+ [1]. Однако оказалось, что имплантация гелия также приводит к формированию центров, проявляющихся в спектрах электролюминесценции [2] и фотолюминесценции (ФЛ) [3-4] узкими линиями с максимумами вблизи 536.5 и 560.5 нм (полосы HR1 и HR2), которые представляются перспективными также для применения в нанофотонике и квантовой оптике. Имплантация гелия с энергиями порядка нескольких мегаэлектронвольт также применяется для создания проводящих слоев и элементов электронных и электронно-оптических интегральных схем в объеме алмаза [5].

Цель работы – исследование условий формирования и определение температурных парамет-

ров фотоактивных центров в имплантированных ионами гелия алмазах.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическое поле в решетке алмаза настолько сильно, что даже благородные газы, будучи помещенными в определенные положения решетки, теряют свою химическую инертность и образуют ковалентно-связанные дефекты с окружающими атомами, формируя оптически активные центры. Впервые центры, связанные с имплантированием гелия в алмазах, наблюдались в спектрах катодолюминесценции [6]. Вступление атома инертного газа в химическую связь с атомом кристаллической решётки объяснялась проявлением размерного эффекта – влиянием несоответствия размеров ковалентных радиусов атома примеси и атомов кристаллической решётки на параметры и свойства примесно-дефектных центров. В статье [4] полосы HR1 и HR2 с БФЛ на 536 и 561 нм наблюдались в спектрах ФЛ имплантированных [He] алмазов, однако не оптимальные условия формирования в сочетании с интенсивной ФЛ центров (NV) с БФЛ на 575 нм не позволили провести в [4] детальные исследования центров HR1 и HR2.

Для исследования спектров ФЛ алмазов, имплантированных гелием, в пластины природных алмазов было выполнено десять циклов имплантации [7] с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в слое толщиной 670 нм с суммарной дозой [He] 5×10^{16} $см^{-2}$.

После имплантации полосы HR1 и HR2 в спектрах ФЛ отсутствуют, появляясь только после отжига при 550 °C. С повышением температуры отжига их интенсивность возрастает, достигая максимума после отжига при 977 °C (рис.1). Помимо центров HR1 и HR2 с их фононным крылом в спектрах ФЛ присутствует алмазный пик в комбинационном рассеянии (КР) на 522 нм, полоса центра H3 (два атома азота, разделённые вакансией) [8]. Кроме того, в спектрах ФЛ после отжигов при температурах до 675-877 ºC разрешаются несколько малоинтенсивных полос (рис. 1). Так полоса на 546 нм по своему спектральному положению совпадает с центром L2, наблюдавшемся в [9] в ионно-имплантированных алмазах, а узкая полоса на 578 нм наблюдалась ранее у спектрах ФЛ ионно-имплантированных и отожженных алмазов типа I, в спектрах ФЛ которых присутствовали полосы ФЛ центров N3 и H3 [8]. После отжига при 877 ºC в спектрах ФЛ исследованных образцов присутствовали только БФЛ HR1, HR2 и H3 с фононными крыльями (рис.1).

Одним из способов исследования оптических центров и динамики кристаллической решётки является изучение структуры фононных крыльев от соответствующих БФЛ в спектрах как поглощения, так и ФЛ. Разница между спектральным положением БФЛ и особенностями на фононном крыле соответствует либо частотам колебательной моды в критических точках зоны Бриллюэна, либо так называемым локальным модам атомов примесей, формирующих центр. Это справедливо и для спектров ФЛ алмазов, имплантированных ионами гелия

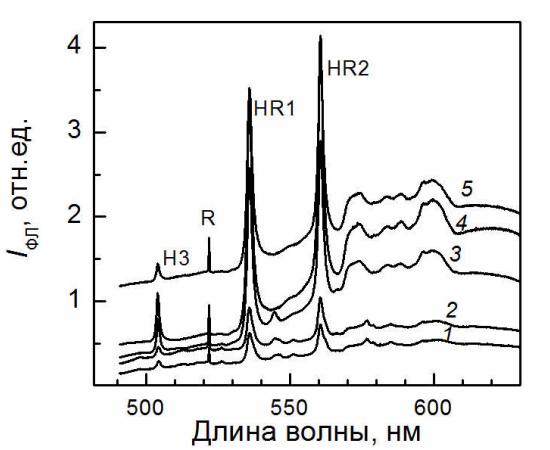


Рис. 1. Влияние температуры отжига на Спектры ФЛ природного алмаза, имплантированного ионами гелия: *1* — 725 °C; *2* - 775 °C; *3* - 877 °C; *4* - 950 °C; *5* - 977 °C. Для ясности спектры смещены друг относительно друга по вертикали. Все спектры нормированы по интегральной интенсивности алмазной полосы в спектрах КР, расположенной в спектр на 522 нм (обозначена R). Спектры измерены при возбуждении на 488 нм

Fig. 1. Effect of annealing temperature on the PL spectra of natural diamond implanted with helium ions: 1 - 725 ° C; 2 - 775 ° C; 3 - 877 ° C; 4 - 950 ° C; 5 - 977 ° C . For clarity, the spectra were shifted relative to each other vertically. All spectra were normalized by the integrated intensity of the Raman diamond band at 522 nm (denoted by R). Spectra were measured on excitation at 488 nm

Особенности на фононном крыле наблюдаются центров HR1 и HR2 со сдвигом на 39 мэВ (локальная мода на 38–40 мэВ в спектрах ФЛ и поглощения алмаза характерна для центров, имеющих в своей структуре одиночную вакансию [8]), 71 мэВ, что соответствует частоте продольного акустического фонона в особой точке L (TA (L), <111>), 104 мэВ (TA(X), <100>) и на 132-155 мэВ (частоты фононов LO(X), LO (K), LA(X) и LA(W), соответственно). Совпадение частот особенностей в спектрах (рис. 1) с частотами фононов в алмазе в особых точках зоны Бриллюэна свидетельствует в пользу того, что полосы HR1 и HR2 обусловлены комплексами гелийсодержащих дефектов, а не внутрицентровыми переходами в самом гелии.

При повышении температуры БФЛ HR1 и HR2 смещались в длинноволновую сторону и уширялись, а интенсивности БФЛ и фононного крыла относительно алмазного пика КР снижались (рис. 2). По характеру изменения интенсивности спектров ФЛ в зависимости от температуры измерений определена E_{dp} — энергия активации температурного гашения полос HR1 и HR2, которая составила 150 мэВ.

Зависимость ширины на полувысоте (рис. 3, а) и положений максимумов (рис.3, б) характерны для фотоактивных центров в алмазе. Значения температурной мягкости для полос HR1 и HR2 с точностью до 10% совпадали с температурной мягкостью для идеальной кристаллической структуры алмаза. Зависимость ширины на полувысоте обеих полос от температуры в исследуемом температурном интервале описывается выражением Г(нм) = $0.3 + 5\times10^{-8}\ T^3 + 4\times10^{-14}\ T^5$ (пунктир на рис. 3, а) с

преобладанием вклада от члена с T^3, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями [10]. Синхронность изменения ширины на полувысоте и положения максимумов для БФЛ HR1 и HR2 позволяет нам утверждать, что обе БФЛ принадлежат одному и тому же гелийсодержащему центру в алмазах.

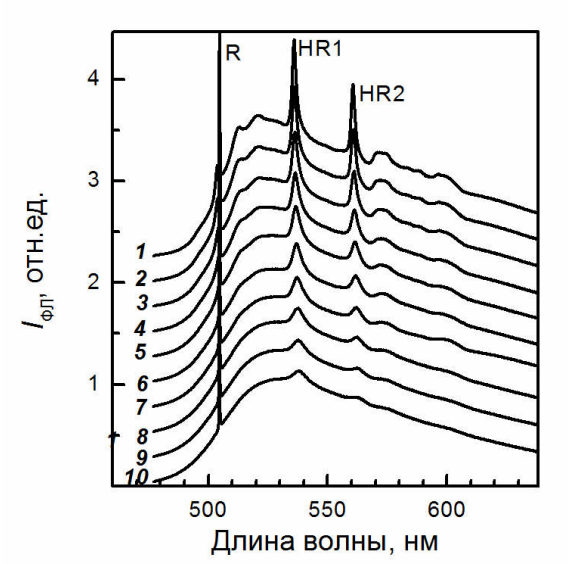


Рис. 2. Спектры ФЛ природного алмаза, имплантированного ионами гелия (10 циклов имплантаций с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в слое толщиной 670 нм с суммарной дозой 5×10^{16} см$^{-2}$ и отожженного при 1040 °C, записанные при температуре: *1* — 20 °C; *2* — 40 °C; *3* — 60 °C; *4* — 80 °C; *5* — 100 °C; *6* — 120 °C. *7* — 140 °C; *8* — 160 °C; *9* — 180 °C и *10* — 200 °C. Для ясности спектры смещены друг относительно друга по вертикали. Все спектры нормированы по интегральной интенсивности алмазной полосы в спектрах КР, расположенной в спектр на 504 нм (обозначена R). Спектры измерены при возбуждении на 473 нм

Fig. 2. The PL spectra of natural diamond implanted with helium ions (10 implantation cycles with a set of energies and doses that provide uniform radiation damage in a 670 nm thick layer with a total dose of 5×10^{16} cm and annealed at 1040 ° C, recorded at a temperature: 1 - 20 ° C; 2 - 40 ° C; 3 - 60 ° C; 4 - 80 ° C; 5 - 100 ° C; 6 - 120 ° C. 7 - 140 ° C; 8 - 160 ° C ; 9 - 180 ° C and 10 - 200 ° C. For clarity, the spectra were shifted relative to each other vertically. All spectra were normalized by the integrated intensity of the diamond band in the Raman spectra at 504 nm (denoted by R). Spectra were measured on excitation at 473 nm

Алмазные материалы с формируемыми в них люминофорами на основе центров окраски демонстрируют уникальные физические свойства и интенсивно исследуются. Одним из перспективных применений считается использование алмазов для высокочувствительных измерений температуры, основанных на изменении положения и полуширины БФЛ в спектрах ФЛ. Из последних публикаций можно выделить работы по центрам NE8 (никельсодержащий центр с БФЛ 794 нм [11]), SiV (БФЛ на 738 нм [12]), GeV (801 нм [13]) и SnV (622 нм [14]).

Применение алмазов, в которых методом ионной имплантации сформированы гелийсодержащие центры с БФЛ HR1 и HR2, для задач высокочувствительной термометрии также представляется

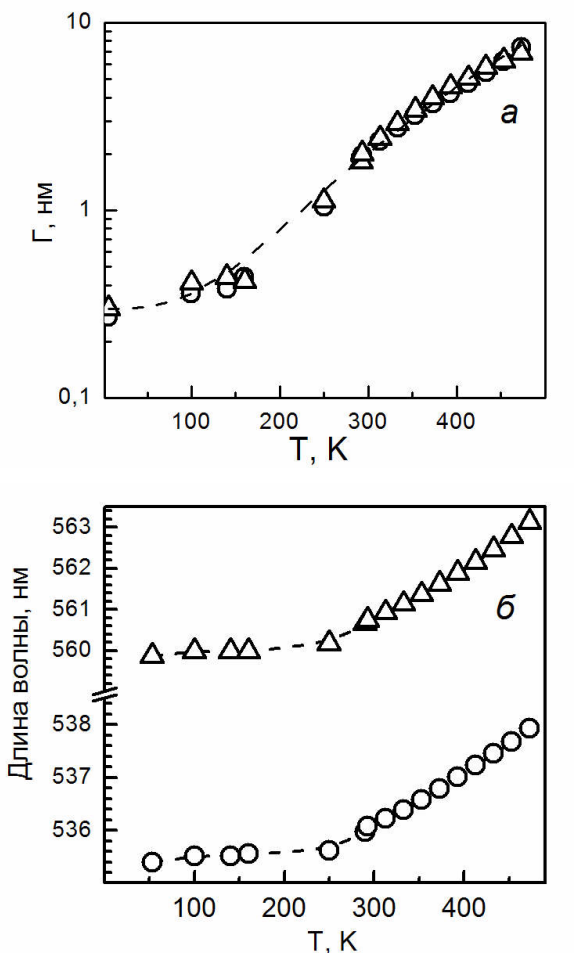


Рис. 3. Температурные зависимости ширины на полувысоте (а) и положения (б) БФЛ HR1 (круги) и HR2. (треугольники) в спектрах ФЛ природного алмаза, имплантированного ионами гелия

Fig. 3. The temperature dependences of the width at half-height (a) and position of maxima (b) of ZPL HR1 (circles) and HR2. (triangles) in the PL spectra of natural diamond implanted with helium ions

весьма перспективным прежде всего за счет их узких БФЛ и низкого значения фактора Хуанга-Риса. По темпу смещения максимумов БФЛ в зависимости от температуры полосы HR1 и HR2 несколько уступают центрам SnV (0,010 нм/К относительно 0,0142 нм/К для SnV [14]) и близко по этой величине к параметрам для центров NE8, SiV и GeV (0,0092, 0,012 и 0,009 нм/К, соответственно [11-13]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 18-72-00076.

Заключение

Исследовано влияние отжигов на спектры ФЛ алмазов, имплантированных ионами гелия. Определена оптимальная температура формирования гелийсодержащих фотоактивных центров с БФЛ на 536.5 и 560.5 нм, исследованы и проанализированы температурные зависимости их спектров ФЛ. Показано, что эти материалы перспективны для задач прецизионной термометрии.

Библиографические ссылки / References

1. McCloskey D., Fox D., O'Hara N., Usov V, Scanlan D., McEvoy N., et. al. Helium ion microscope generated nitrogen-vacancy centres in type Ib diamond. *Applied Physics Letters* 2014; 104: 031109
2. Forneris J., Battiato A., Gatto Monticone D., Picollo F., Amato G., Boarino L., et. al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2015; 348: 187-190
3. Prestopino G., Marinelli M., Milani E., Verona C., Verona-Rinati G., Traina P., et. al. Photo-physical properties of He-related color centers in diamond. *Applied Physics Letters* 2017; 111: 111105 (5 pp).
4. Forneris J., Tengattini A., Tchernij S.D., Picollo F., Battiato A., Traina P., et al. Creation and characterization of He-related color centers in diamond. *Journal of Luminescence* 2016; 179: 59–63.
5. Forneris J., Tchernij S.D., Tengattini A., Enrico E., Grilj V., Skukan N., et. al. Electrical control of deep NV centers in diamond by means of sub-superficial graphitic micro-electrodes *Carbon* 2017; 113: 76.
6. Tkachev V.D., Zaitsev A.M., Tkachev V.V. Chemical activity of noble gases in diamond *Physica Status Solidi (b)*.1985; 120(1): 129-133.
7. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Latushko M.I., Khomich A.A., Khomich A.V., et. al. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2013; 304: 5-10.
8. Zaitsev A.M., Optical Properties of Diamond. A Data Handbook; Berlin: Springer; 2001. 502 p.
9. John R., Lehnert J., Mensing M., Spemann D., Pezzagna S., Meijer J. Bright optical centre in diamond with narrow, highly polarised and nearly phonon-free fluorescence at room temperature. *New Journal of Physics* 2017; 19; 053008(10 pp).
10. Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I. Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State. *Physica Status Solidi (b)* 2002; 234(2): 644–653.
11. Sildos I., Loot A., Kiisk V., Puust L., Hizhnyakov V., Yelisseyev A., Osvet A., Vlasov I. Spectroscopic study of NE8 defect in synthetic diamond for optical thermometry. *Diamond and Related Materials* 2017; 76: 27-30.
12. Nguyen C.T., Evans R.E., Sipahigil A., Bhaskar M.K., Sukachev D.D., Agafonov V.N., Davydov V.A., et. al. All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters* 2018; 112(20): 203102 (4 pp.)
13. Fan J.-W., Cojocaru I., Becker J., Fedotov I.V., Alkahtani M.H.A., Alajlan A., et. al. Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor. *ACS Photonics* 2018; 5(3): 765–770.
14. Alkahtani M., Cojocaru I., Liu X., Herzig T., Meijer J., Küpper J., et. al. Tin-vacancy in diamonds for luminescent thermometry. *Applied Physics Letters* 2018; 112: 241902 (5 pp.)

ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ФОНОНОВ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛМАЗАМИ

А.А. Хомич[1)], Р.А. Хмельницкий[2)], О.Н. Поклонская[3)], А.Н. Деревяго[3)], А.Г. Иванова[4)]
[1)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*
[2)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[4)]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, olga.poklonskaya@tut.by, deralexn@list.ru, ani@ns.crys.ras.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) изучены изменения в микроструктуре природных и CVD алмазов после их облучения быстрыми реакторными нейтронами (флюенс нейтронов от $3\cdot10^{18}$ до $1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$) либо после имплантации ионами Ni или Xe и последующих отжигов. В спектрах КРС обнаружена тонкая структура плотности фононных состояний радиационно-поврежденного алмаза, установлена взаимосвязь наблюдаемых фононных мод с величинами длин свободного пробега фононов. Показано, что проявления конфайнмента фононов в спектрах КРС облученных алмазов обусловлено высокими концентрациями комплексов (ассоциатов) собственных дефектов. Установлено, что размеры кристаллитов в CVD алмазах и концентрация примеси азота в радиационно-поврежденных алмазах существенно не влияют на характер изменения спектров КРС при отжигах.

Ключевые слова: алмаз; комбинационное рассеяние; ионная имплантация; нейтроны; дефекты; конфайнмент фононов.

PHONON CONFINEMENT EFFECTS IN THE RAMAN SPECTRA OF RADIATION-MODIFIED DIAMONDS

A.A. Khomich[1)], R.A. Khmelnitsky[2)], O.N. Poklonskaya[3)], A.N. Dzeraviaha[3)], A.G. Ivanova[4)]
[1)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia*
[2)]*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia*
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[4)]*Shubnikov Institute of Crystallography RAS, 59 Leninskii Ave., 119333 Moscow, Russia*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, olga.poklonskaya@tut.by, deralexn@list.ru, ani@ns.crys.ras.ru

The changes in the microstructure of natural and CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons (neutron fluence from $3\cdot10^{18}$ to $1\cdot10^{20}$ cm^{-2}) or with Ni or Xe ion implantation and subsequent annealing were studied by Raman spectroscopy. The fine structure of the phonon density states in radiation-damaged diamond was found in the Raman spectra. The relationship of the observed phonon modes with the values of the free path of phonons was established. It is shown that the high concentrations of complexes (associates) of intrinsic defects is the cause of phonon confinement effects in the Raman spectra of irradiated diamonds. It has been established that crystallite sizes in CVD diamonds or nitrogen impurity concentration in radiation-damaged diamonds do not significantly affect the nature of changes in the Raman spectra during annealing runs.

Keywords: diamond; Raman scattering; ion implantation; neutrons; defects; phonon confinement.

Введение

Особенностью частично разупорядоченного алмаза является его метастабильность при нормальных условиях. Электронная подсистема дефектов структуры алмаза весьма лабильна и характеризуется множеством метастабильных состояний [1]. Облучение алмаза быстрыми нейтронами либо ионная имплантация способны создать в объеме алмаза высокую концентрацию дефектов, снижающих энергетический барьер для фазового перехода алмаз–графит. Радиационное повреждение (РП) и последующие высокотемпературные отжиги могут приводить как к восстановлению алмазной кристаллической решетки, так и к трансформации алмаза в материал со свойствами характерными для разных форм графита. Уровень РП, при котором алмаз в результате отжигов приобретает свойства, характерные для графита, называется критическим.

Электрические [2, 3] и оптические [4, 5] свойства облученных реакторными нейтронами алмазов изучались прежде всего в связи с проблемами деградации алмазных датчиков высокоэнергетических нейтронов и протонов [6]. При этом, если уровень повреждения алмазов был невелик (изменение плотности облученного материала $<1\%$), то после отжига алмаз восстанавливался. Тогда как после критического уровня РП, судя по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), происходила полная графитизация алмаза [7, 8].

Цель работы – установить закономерности изменений в спектрах КРС алмаза по мере повышения уровня РП и исследовать этим методом свойства алмазов с докритическим уровнем РП.

Методика эксперимента

В работе исследованы природные и осажденные из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) алмазы, облученные в потоке быстрых нейтронов ~10^{14} см$^{-2}$·с$^{-1}$ флюенсами Ф от $3\cdot10^{18}$ до $1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$ либо имплантированные ионами никеля (кинетическая энергия иона E_k = 335 MeV, флюенс Ф = $5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$) или ксенона (E_k = 130 MeV, Ф = $6.5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$). Отжиг РП алмазов проводился в вакууме в кварцевой или в графитовой печи при температурах до 800 °C в течение 1 h при каждой температуре. Измерения спектров КРС выполнялись на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 нм.

Результаты и их обсуждение

Пространственные картины повреждения алмаза при облучении нейтронами и ионной имплантации различны. Нейтрон, как нейтральная частица, очень слабо взаимодействует с веществом. Быстрый нейтрон (с кинетической энергией в несколько мегаэлектронвольт) может выбить атом из узла решетки при попадании в его ядро. Сечение этого упругого процесса невелико, а неупругие процессы еще менее вероятны, поэтому РП облучаемого нейтронами материала оказывается макроскопически однородным по глубине материала. При ионной имплантации повреждение алмаза происходит неоднородно на глубине от долей до единиц микрометра, что существенно затрудняет исследование РП в алмазах оптическими методами. При проникновении в кристалл ионы теряют свою энергию, как из-за упругих столкновений, так и при взаимодействии с электронной подсистемой. В первом приближении считается, что оба вида потерь не зависят друг от друга и действуют одновременно, формируя профиль РП. Перед измерениями спектров КРС по всей глубине повреждения алмаза на части имплантированных образцов были сделаны косые шлифы [4, 5], что позволило с высоким пространственным разрешением проследить за трансформацией алмазной решетки и поведением дефектов методами конфокального КРС. Для оценки пространственного распределения атомов, выбитых из своих мест, использовался компьютерный алгоритм SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [6], основанный на статистическом методе Монте-Карло, приближении парных столкновений и полуэмпирическом описании потенциалов взаимодействия быстрых частиц с электронной и атомной подсистемами.

На рис. 1 представлена трансформация спектров КРС, измеренных вдоль поверхности косого шлифа алмаза, имплантированного ионами никеля. Спектр КРС вблизи поверхности образца радикально отличается от спектра неповрежденного алмаза, в котором присутствует только узкий пик на частоте 1332 см$^{-1}$. В результате РП ионно-имплантированных алмазов интенсивность алмазного пика в спектрах КРС уменьшается (рис. 1, 2), он уширяется и смещается к меньшим частотам.

Такое поведение алмазного пика может быть обусловлено как увеличением межатомных расстояний за счет разбухания решетки и вызванными этим упругими напряжениями на границе раздела

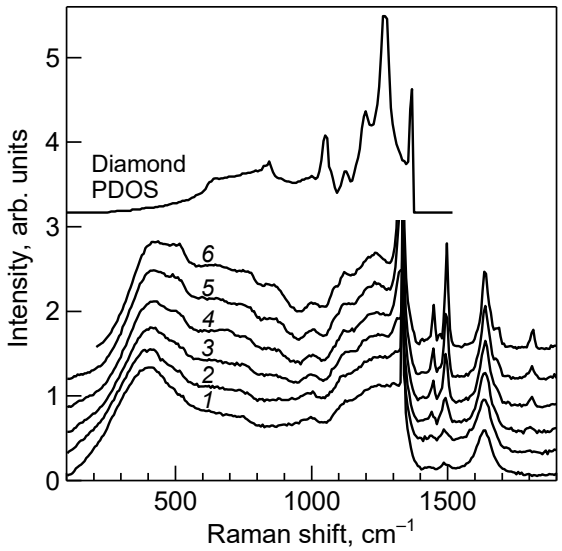


Рис. 1. Спектры КРС, измеренные вдоль косого шлифа под углом ~5° природного алмаза, имплантированного ионами Ni (335 MeV; Ф = $5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$). Концентрации вакансий радиационного происхождения на различной глубине повреждения (указаны в скобках) рассчитаны с помощью программы SRIM и составили для спектров: *1* – $1.15\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (28.1 мкм), *2* – $7.0\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (27.3 мкм), *3* – $4.3\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (26.5 мкм), *4* – $2.9\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (25.8 мкм), *5* – $2.0\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (25.0 мкм) и *6* – $1.2\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (23.5 мкм). Длина волны возбуждения спектров КРС – 532 нм. Для наглядности спектры последовательно смещены по вертикали. В верхней части рисунка в том же масштабе по горизонтали представлена PDOS алмаза по данным [7]

Fig.1. Raman spectra measured along oblique sections at an angle of ~5° of natural diamond crystal implanted with Ni ions (335 MeV; Ф = $5\cdot10^{14}$ cm^{-2}). The irradiation induced vacancy concentrations at various damage depths (indicated in parentheses) were calculated using the SRIM program and for the spectra were: *1* – $1.15\cdot10^{22}$ cm^{-3} (28.1 μm), *2* – $7.0\cdot10^{21}$ cm^{-3} (27.3 μm), *3* – $4.3\cdot10^{21}$ cm^{-3} (26.5 μm), *4* – $2.9\cdot10^{21}$ cm^{-3} (25.8 μm), *5* – $2.0\cdot10^{21}$ cm^{-3} (25.0 μm) and *6* – $1.2\cdot10^{21}$ cm^{-3} (23.5 μm). The excitation wavelength of the Raman spectra is 532 nm. For clarity, the spectra are sequentially shifted vertically. In the upper part of the figure, the diamond PDOS is shown in the same horizontal scale according to [7]

РП и неимплантированного алмаза, так и эффектами размерного ограничения волновой функции фонона в разупорядоченном алмазе, изменением объема области формирования сигнала КРС за счет увеличения коэффициента поглощения на длине волны возбуждения, а также уменьшения времени жизни фононов из-за высокой концентрации дефектов. Помимо уширенного и смещенного алмазного пика в спектрах КРС присутствует широкая структурная полоса в диапазоне 100–1375 см$^{-1}$, характерная для материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия, и отражающая плотность фононных состояний алмаза (PDOS – phonon density of states). Форма этой полосы чувствительна к уровню РП алмаза (рис. 1) и при уменьшении уровня повреждения в спектре КРС проявляются отчетливые максимумы и особенности, положение которых с высокой точностью совпадает с частотами оптических и акустических фононов на краях зоны Бриллюэна. Такой же набор полос наблюдается в спектрах природного алмаза, имплантированного ионами ксенона (рис. 2).

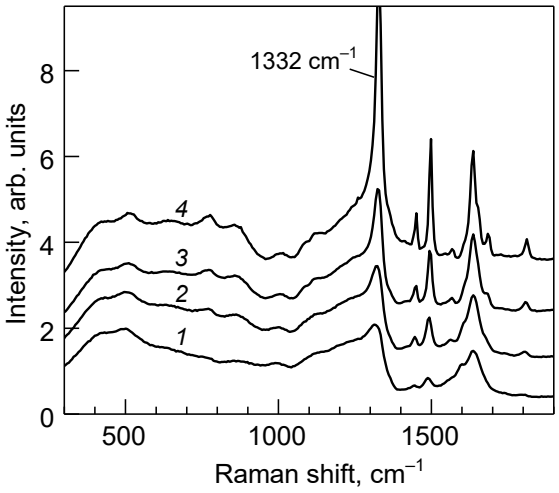


Рис. 2. Спектры КРС, измеренные вдоль косого шлифа под углом ~9° природного алмаза, имплантированного ионами ксенона (130 МэВ; $6.5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$) и отожженного при 300 °С. Концентрации вакансий после имплантации на различной глубине повреждения (указаны в скобках) рассчитаны с помощью программы SRIM и составили для спектров: *1* – $2.4\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (6.7 мкм), *2* – $1.4\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (5.3 мкм), *3* – $9\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (4.0 мкм) и *4* – $4\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (0.5 мкм). Длина волны возбуждения – 473 нм

Fig. 2. Raman spectra measured along oblique sections at an angle of ~9° of natural diamond, implanted with xenon ions (130 MeV; $6.5\cdot10^{14}$ cm^{-2}) and annealed at 300 °C. The vacancy concentration after implantation at various damage depths (indicated in parentheses) were calculated using the SRIM program and for spectra were: *1* – $2.4\cdot10^{22}$ cm^{-3} (6.7 μm), *2* – $1.4\cdot10^{22}$ cm^{-3} (5.3 μm), *3* – $9\cdot10^{21}$ cm^{-3} (4.0 μm) and *4* – $4\cdot10^{21}$ cm^{-3} (0.5 μm). The excitation wavelength is 473 nm

Спектры КРС облученных алмазов до отжига (рис. 3(*a*), (*b*), спектры *1*) характерны для углеродного материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия. Форму спектра в целом определяют две широкие интенсивные полосы на 400 и 1230 см$^{-1}$, на фоне которых разрешаются особенности на 500, 730, 970 и 1090 см$^{-1}$. До проведения отжигов только в спектрах КРС CVD алмаза с меньшим уровнем РП ($\Phi = 3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$) присутствует смещенная к меньшим частотам алмазная полоса (рис. 3(*c*)), Полоса с максимумом вблизи 1610–1640 см$^{-1}$ обусловлена комплексами (ассоциатами) собственных дефектов, включающими в свой состав группы C=C.

При повышении температуры отжига интенсивность широкой полосы на 400 см$^{-1}$ снижается по отношению к структурной полосе (400–1300 см$^{-1}$). Алмазная линия вначале проявляется в виде широкой полосы с максимумом вблизи 1300 см$^{-1}$ и при повышении температуры отжига смещается примерно на 1315–1320 см$^{-1}$. Полоса на 1630 см$^{-1}$ также возрастает до отжигов при 625 °С, после чего расщепляется на несколько компонент с уменьшением интенсивности. Изменения структуры спектров КРС облученных алмазов ($\Phi = 1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$ и $2\cdot10^{19}$ см$^{-2}$; рис. 3(*a*) и 3(*b*) соответственно) в процессе отжигов в целом практически идентичны. Это подтверждает тезис о том, что в определенном диапазоне флюенсов структура облучаемого алмаза практически не зависит от уровня повреждения и исходного примесно-дефектного состава облучав-

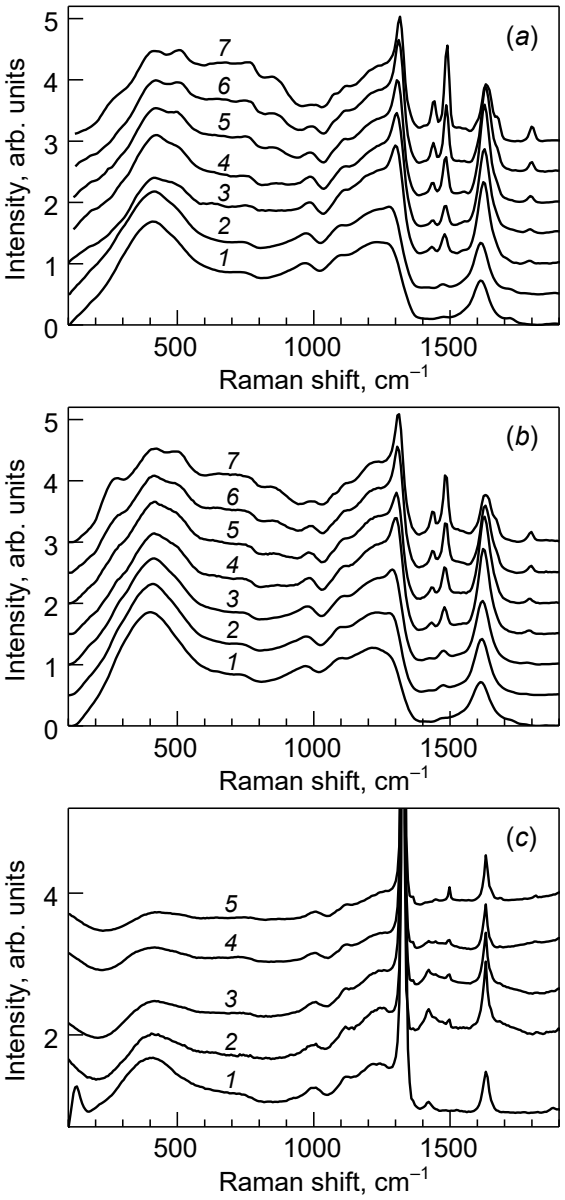


Рис. 3. (*a*) Спектры КРС природного алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и после отжигов при температурах, °С: 300 (*2*), 450 (*3*), 500 (*4*), 625 (*5*), 675 (*6*) и 775 (*7*); (*b*) Спектры КРС CVD алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 2\cdot10^{19}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и последующих отжигов при температурах, °С: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*), 625 (*5*), 700 (*6*) и 800 (*7*); (*c*) Спектры КРС CVD алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и отжигов при температурах, °С: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*) и 800 (*5*). Спектры на рисунках (*a*) и (*b*) записаны с возбуждением на длине волны 488 нм, на (*c*) – 473 нм

Fig. 3. (*a*) Raman spectra of natural diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 1\cdot10^{20}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and after annealing at temperatures, °C: 300 (*2*), 450 (*3*), 500 (*4*), 625 (*5*), 675 (*6*) and 775 (*7*); (*b*) Raman spectra of CVD diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 2\cdot10^{19}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and subsequent annealing at temperatures, °C: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*), 625 (*5*), 700 (*6*) and 800 (*7*); (*c*) Raman spectra of CVD diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 3\cdot10^{18}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and after annealing at temperatures, °C: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*) and 800 (*5*). The spectra in parts (*a*) and (*b*) were recorded with excitation at 488 nm wavelength, in part (*c*) – at 473 nm

шихся алмазов [9]. Форма спектра КРС и ее поведение при отжигах у облученных нейтронами (рис. 3) и имплантированных ионами алмазов (рис. 1 и 2) близки, что согласуется с представлением о вторичном характере повреждения алмаза. У алмаза с $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$ отжиг при 800 °C приводит к практически полному исчезновению низкочастотных полос в спектрах КРС (рис. 3(*c*)). На образцах CVD алмазов измерения спектров КРС проводились как с ростовой, так и с нуклеативной стороны. Оказалось, что размер кристаллита не оказывает существенного влияния на динамику изменения спектров КРС в процессе отжига.

В алмазе частоты фононов в особых точках зоны Бриллюэна имеют значения от 1332.5 см$^{-1}$ (для LO(Г), TO(Г)) до 553 см$^{-1}$ (для TA(*L*)), что не может объяснить наличие в спектре КРС самых низкочастотных полос, где регистрируется широкая полоса, обусловленная так называемым бозонным пиком (400 см$^{-1}$; рис. 3), характерным для аморфных материалов [10]. Его появление в спектрах КРС РП алмазов обусловлено уменьшением длины корреляции фононов до 1 нм. Интенсивность бозонного пика, его полуширина и положение максимума закономерно изменяются как с увеличением уровня РП, так и в зависимости от температуры последующего отжига. Резко различающиеся удельные плотности кристаллического и аморфного алмаза вызывают механические напряжения в радиационно-поврежденном алмазе (до 14 ГПа) и его разбухание [9]. Величина разбухания (вплоть до 40 об.%) не может быть объяснена высокой концентрацией точечных дефектов в РП алмазе и соответствующим изменением параметра кристаллической алмазной решетки, обычно не превышающим 5% в пересчете на объем элементарной ячейки.

Заключение

Обнаружено, что форма спектров КРС алмазов при высоком докритическом радиационном повреждении определяется эффектом конфайнмента фононов. Установлено, что в спектрах КРС радиационно-поврежденных алмазов основные закономерности в изменении амплитуды, положения и полуширины алмазной линии, бозонного пика, а также трансформации структурной низкочастотной полосы и обусловленных комплексами точечных дефектов узких высокочастотных полос несущественно зависят от способа и степени первичного радиационного повреждения, а также от дефектно-примесного состава алмазов.

Работа поддержана РНФ (грант № 18-72-00076). Исследования спектров КРС природного алмаза, имплантированного ионами никеля с энергией 335 МэВ, выполнены в рамках проектов РФФИ № 19-52-04008 и БРФФИ № Ф19РМ-054.

Библиографические ссылки

1. Поклонская О.Н. Электронный спиновый резонанс облученных нейтронами поликристаллических CVD-алмазов: состояние спинового стекла. *Вестник БГУ. Серия 1: Физика, Математика, Информатика* 2013; (2):60–65.
2. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* 1981; 39(5): 625–629.
3. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Hu X.J., Хомич А.А., Попович А.Ф., Власов И.И. и др. Влияние радиационного повреждения на оптические, электрические и теплофизические свойства CVD алмазных пленок. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(5): 719–726.
4. Поклонская О.Н., Хомич А.А. Комбинационное рассеяние света в кристалле алмаза, имплантированном высокоэнергетическими ионами никеля. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(5): 727–732.
5. Поклонская О.Н., Вырко С.А., Хомич А.А., Аверин А.А., Хомич А.В., Хмельницкий Р.А. и др. Комбинационное рассеяние света в имплантированных высокоэнергетическими ионами никеля и в облученных быстрыми нейтронами кристаллах природного алмаза. *Журнал прикладной спектроскопии* 2014; 81(6): 879–887.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D., *SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter.* Chester, MD: SRIM Co; 2008. 398 p.
7. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
8. Агафонов С.С., Глазков В.П., Николаенко В.А., Соменков В.А. Ближний порядок в облученных алмазах *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики* 2005; 81(3): 154–156.
9. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Damage accumulation in diamond during ion implantation. *Journal of Materials Research* 2015;30(9):1583–1592.
10. Chumakov A.I., Monaco G., Han X., Xi L., Bosak A., Paolasini L. et al. Relation between the boson peak in glasses and van Hove singularity in crystals. *Philosophical Magazine* 2016; 96(7-9): 743–753.

References

1. Poklonskaya O.N. Electron spin resonance of CVD diamonds irradiated with neutrons: state of spin glass. *BSU Bulletin: Physics, Mathematics, Informatics* 2013; (2): 60–65. (In Russian).
2. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* 1981; 39(5): 625–629.
3. Khomich A.V., Khmelnitskii R.A., Hu. X.J., Khomich A.A., Popovich A.F., Vlasov I.I. et al. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermophysical properties of CVD diamond films. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013; 80(5): 707–714.
4. Poklonskaya O.N., Khomich A.A. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013; 80(5):715–720.
5. Poklonskaya O.N., S.A. Vyrko, A.A. Khomich, A.A. Averin, A.V. Khomich, R.A. Khmelnitsky et al. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons. *Journal of Applied Spectroscopy* 2015; 81(6): 969–977.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. *SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. Chester, MD: SRIM Co; 2008. 398 p.
7. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
8. Agafonov S.S., Glazkov V.P., Nikolaenko V.A., Somenkov V.A. Short-range order in irradiated diamonds. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 2005; 81(3): 122-124.
9. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Damage accumulation in diamond during ion implantation. *Journal of Materials Research* 2015; 30(9): 1583–1592.
10. Chumakov A.I., Monaco G., Han X., Xi L., Bosak A., Paolasini L. et al. Relation between the boson peak in glasses and van Hove singularity in crystals. *Philosophical Magazine* 2016; 96(7-9): 743–753.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК *p*-МОП ТРАНЗИСТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Н. Ювченко[1)], А.Ф. Комаров[1)], Г.М. Заяц[2)], С.А. Мискевич[1)]
[1)]*Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ,*
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarAF@bsu.by
[2)]*Институт математики НАН Беларуси,*
ул. Сурганова 11, 220072 Минск, Беларусь, zayats@im.bas-net.by

Проведено численное моделирование радиационно-индуцированного изменения порогового напряжения *p*-МОП-транзисторов с различной толщиной подзатворного диэлектрика с использованием модели пространственно-временной эволюции заряда, возникающего в подзатворном оксиде МОП-транзистора при воздействии рентгеновского и гамма-излучения. Представлены результаты моделирования сток-затворных и выходных ВАХ *p*-МОП-транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 7 нм, облучаемых различными дозами гамма-квантов с энергией 1,2 МэВ.

Ключевые слова: моделирование; МОП-транзисторы; рентгеновское и гамма-излучение; пороговое напряжение; вольт-амперные характеристики.

SIMULATION OF X-RAY AND GAMMA IRRADIATION IMPACT ON WORKING CHARACTERISTICS OF *p*-MOS TRANSISTORS

V.N. Yuvchenko[1)], A.F. Komarov[1)], G.M. Zayats[2)], S.A. Miskiewicz[1)]
[1)] *Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,*
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarAF@bsu.by
[2)]*Institute of mathematics, BAS, 11 Surganov Str., 220072 Minsk, Belarus, zayats@im.bas-net.by*

The model of space-time evolution of the charge appearing in the gate dielectric of the MOS transistor under X-ray and gamma irradiation is used to simulate transistor threshold voltage change under irradiation. The model incudes two types of carrier traps – “deep” and “shallow”. Threshold voltage shifts for *p*-MOS transistors irradiated with 20 keV X-ray irradiation have been calculated. Transfer and output *I-V* characteristics of *p*-MOS transistors irradiated with 1.2 MeV gamma radiation were simulated for transistors with gate dielectric thickness of 7 nm. Main parameters of *I-V* characteristics and their changes under gamma irradiation with doses up to $6x10^6$ rad have been calculated.

Keywords: simulation; MOS-transistors; X-ray and gamma-irradiation; threshold voltage; current-voltage characteristics.

Введение

Создание радиационностойких интегральных схем, предназначенных для эксплуатации на борту космических аппаратов и на объектах атомной энергетики, является одной из актуальных задач микроэлектроники. Математическое моделирование изменений рабочих характеристик элементов интегральных схем при воздействии различных видов ионизирующих излучений позволяет сократить временные и материальные затраты на проведение долговременных натурных испытаний.

Радиационно-индуцированное изменение электрофизических характеристик МОП-структур связано в основном с образованием центров захвата и накоплением пространственного заряда в подзатворном диэлектрике, возрастанием плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник, а также уменьшением подвижности носителей заряда в приповерхностной области полупроводника.

Основная часть

Для описания процессов накопления радиационно-индуцированного заряда в диэлектрике МОП-структур (SiO_2) и последующей его релаксации использовалась модель, в соответствии с которой в запрещённой зоне SiO_2 располагаются ловушечные уровни двух энергий – “мелкий”, расположенный вблизи потолка валентной зоны, и “глубокий”, расположенный вблизи середины запрещенной зоны.

Ловушки, соответствующие “глубокому” уровню, представляют собой радиационно-индуцированные E’-центры, распределенные равномерно по объему диэлектрика. Ловушки, соответствующие “мелкому” уровню – индуцированные излучением P_b-центры – в переходных слоях толщиной несколько нанометров вблизи границ SiO_2/Si и диэлектрик-поликремниевый затвор. В процессе воздействия радиации в диэлектрике происходит генерация электронно-дырочных пар, разделение этих пар внешним электрическим полем, уход более подвижных носителей – электронов из слоя SiO_2 в электроды и захват дырок на ловушечные центры в диэлектрике. Кроме того, в результате воздействия ионизирующего излучения на границе раздела Si/SiO_2 создаются дополнительные ловушки – поверхностные состояния. Релаксация накопленного в слое диэлектрика заряда происходит благодаря туннельному механизму разрядки.

Пространственно-временная эволюция заряда, возникающего в диэлектрике МОП-структуры при воздействии на нее ионизирующего излучения, в рамках данной модели описывается системой уравнений [1]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial (n \cdot E)}{\partial x} - n\, Q_1(E, P_{t1}, P_{t2}) + G(E), \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \mu_p \frac{\partial (p \cdot E)}{\partial x} - \\ - p\, Q_2(E, P_{t1}, P_{t2}) + G(E), \quad (2)$$

$$\frac{\partial P_{t1}}{\partial t} = -P_{t1} S_1(p,n,E) + S_2(p,E) N_{t1}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial P_{t2}}{\partial t} = -P_{t2}\, S_1(p,n,E) + S_2(p,E) N_{t2}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_{0x}\varepsilon_0}\left(P_{t1} + P_{t2} + p - n\right), \quad (5)$$

Туннельный механизм разрядки накопленного в диэлектрике заряда:

$$\frac{\partial P_t}{\partial t} = -P_t\, S_3(E). \quad (6)$$

Распределение потенциала в *p*-МОП транзисторе определяется уравнением электронейтральности

$$-V_G + \varphi_{ms} + \psi_s - \left(\frac{Q_{0t}}{C_{ox}} + \frac{Q_{sc}(\psi_s)}{C_{ox}} + \frac{Q_{ss}(\psi_s)}{C_{ox}}\right) = 0. \quad (7)$$

Здесь n, p – концентрации свободных электронов и дырок; E – напряженность электрического поля в диэлектрике; $P_{t1,2}$ – концентрации дырочного заряда, захваченного на ловушках, соответственно «мелких» и «глубоких»; $N_{t1,2}$ – концентрации ловушечных уровней; D_n, D_p – коэффициенты диффузии, μ_n, μ_p – подвижности электронов и дырок, соответственно; G – темп генерации излучением электронно-дырочных пар; V_G – напряжение на затворе МОП-транзистора; φ_{ms} – разность работ выхода материала затвора и полупроводника; ψ_s – поверхностный потенциал полупроводника, C_{ox} – емкость слоя диэлектрика, Q_{0t} – эффективный заряд в диэлектрике, захваченный на ловушечные уровни; Q_{cs} – заряд области пространственного заряда полупроводника; Q_{ss} – заряд на поверхностных состояниях:

Величины зарядов в объеме оксида и на поверхностных состояниях описываются соответственно выражениями

$$Q_{0t} = \frac{1}{d}\int_0^d (d-x)\rho_t(x)dx \quad (8)$$

и $$Q_{ss} = qN_{ss}(\phi_0 - \psi_s), \quad (9)$$

где $\rho_t(x)$ – распределение накопленного дырочного заряда на ловушечных уровнях, $N_{ss} = k_D \frac{Q_{0t}}{q\phi_0}$ – усредненная по ширине запрещенной зоны полупроводника плотность поверхностных состояний (k_D – коэффициент образования поверхностных состояний, определяемый экспериментально). Напряжение V_G считаем пороговым, если достигается условие $\psi_s = 2\,\varphi_0$.

Начальные и граничные условия для системы уравнений (1-7), зависимости $Q_1(E, P_{t1}, P_{t2})$, $Q_2(E, P_{t1}, P_{t2})$, $S_1(p, n, E)$, $S_2(p, E)$, $S_3(E)$, $G(E)$, $Q_{cs}(\psi_s)$ приведены в работе [2]. Распределение по толщине диэлектрика “мелких” N_{t1} и “глубоких” N_{t2} ловушечных уровней было взято из работы [1]. Для решения задачи использовались итерационный алгоритм и разностная схема, описанные в работе [2].

На рис. 1 представлено рассчитанное изменение порогового напряжения *p*-МОП транзистора в процессе облучения рентгеновскими квантами с энергией 20 кэВ, для различных толщин подзатворного диэлектрика t_{ox}. При расчётах использовались следующие значения: мощность радиационной дозы dD/dt=10^2 рад/с, концентрация легирующей примеси в кремнии N_B=10^{15} см$^{-3}$, температура T=300 K, V_G = -0,9 В, φ_{ms} = -0,5 В, μ_n =10^2 см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$, μ_p = 0,6·10^{-3} см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$. Коэффициент генерации электронно-дырочных пар рентгеновским излучением в SiO_2 k_g = 8x10^{12} см$^{-3}$рад$^{-1}$ пар, k_D = 1,012.

Как видно из рисунка, рассчитанное пороговое напряжение *p*-МОП транзисторов с толщиной подзатворного оксида 25 – 75 нм слабо изменяется с ростом дозы облучения свыше 2x10^6 рад. При этом в рассматриваемом диапазоне доз облучения изменение порогового напряжения достигает 2 В.

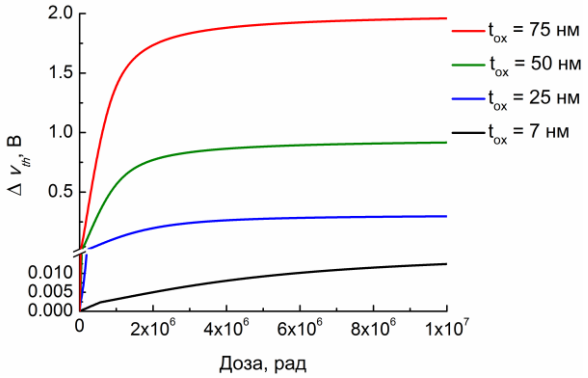


Рис. 1. Рассчитанная зависимость изменения порогового напряжения *p*-МОПТ от дозы облучения рентгеновскими квантами для различных толщин подзатворного диэлектрика

Fig. 1. Simulated radiation-induced change in the threshold voltage of *p*-MOS transistor for various X-ray doses and gate dielectric thicknesses

Результаты численных расчетов изменения порогового напряжения *p*-МОП транзисторов при облучении рентгеновскими квантами с энергией 20 кэВ для толщин подзатворного диэлектрика 7 нм<t_{ox}<100 нм и доз облучения D < 10^7 рад с достаточной точностью аппроксимируются выражением

$$\Delta V_{th}(t_{ox}, D) = (t_{ox}/t_0)^3 \Delta V_{vol}(\exp(-D/D_{vol}) - 1) + \\ + (t_{ox}/t_0)^2 \Delta V_{int}(\exp(-D/D_{int}) - 1) \quad (10)$$

где ΔV_{vol} = 1,9 В и ΔV_{int} = 2,1 В – изменения порогового напряжения в насыщении, обусловленные объемными и интерфейсными эффектами, соответственно; D_{vol} = 6x10^5 рад и D_{int} = 1,7x10^6 рад – коэффициенты, определяющие скорости соответствующих процессов; t_0 = 100 нм.

Для моделирования сток-затворных и выходных ВАХ *p*-МОП- транзисторов использовались экспериментальные результаты по облучению МОПТ классической геометрии с длиной и шириной канала 0,35 мкм и 10 мкм, соответственно, и толщиной подзатворного диэлектрика 7 нм, гамма-квантами ^{60}Co с энергией 1,2 МэВ и дозой до 1x10^7 рад. Данные эксперименты проводились в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» [3].

На рис. 2 показаны экспериментальные и расчетные сток-затворные ВАХ *p*-МОПТ с толщи-

ной слоя диэлектрика 7 нм, облученных в активном электрическом режиме (V_G = - 3,6 В) гамма-квантами ^{60}Co с энергией 1,2 МэВ.

Сток-затворные ВАХ в подпороговой области моделировались выражением [4]:

$$I_D(V_G) = I_L + I_{D0} \exp\left(\frac{V_G - V_T}{m\varphi_T}\right), \qquad (11)$$

где I_L – ток утечки, I_{D0} - ток стока при напряжении V_G, равном пороговому напряжению V_T, φ_T – температурный потенциал, m – фактор неидеальности. Использовались экспериментальные значения пороговых напряжений [3]. Токи утечки принимались равными -2,0x10^{-11} А ÷ -5,0x10^{11} А для доз облучения 10^5 рад ÷ 6x10^6 рад, что достаточно хорошо соответствует экспериментально определенным I_L [3].

Фактор неидеальности, равный m = 1,6 для необлученных транзисторов, изменяется незначительно (до 1,7) с ростом дозы облучения до 2x10^6 рад, и возрастает до 2,1 при дозе облучения 6x10^6 рад.

В надпороговой области наилучшее соответствие с экспериментальными результатами дает использование квадратичной зависимости тока стока от эффективного напряжения на затворе в переходной области $V_T < V_G < E_{SAT}L + V_T \approx$ -2,4 ÷ -2,6 В:

$$I_{DSAT} = k_{ym} \frac{Z}{L} \mu_p C_O \frac{(V_G - V_T)^2}{2n} \qquad (12)$$

и линейной зависимости при больших V_G (приближение короткоканального транзистора) [4]:

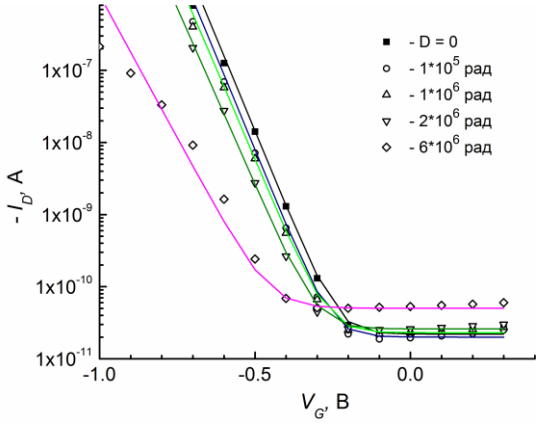
$$I_{DSAT} = k_{ym} Z C_{ox} \left(V_G - V_T - \frac{n}{2} V_D\right) v_{SAT},$$

$$n = 1 + \left\langle \frac{\partial V_T}{\partial V_{SB}} \right\rangle, \qquad (13)$$

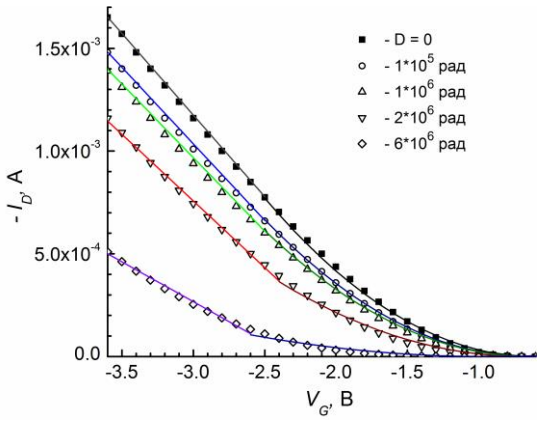
где Z – ширина канала, L – длина канала, C_{ox} – удельная емкость оксида, E_{SAT} – электрическое поле, соответствующее насыщению скорости носителей, v_{SAT} – предел дрейфовой скорости носителей в канале, V_{SB} – напряжение исток-подложка, n – коэффициент влияния подложки, k_{ym} – коэффициент, связанный с токами утечки.

Наилучшее соответствие с экспериментальными ВАХ для необлученных транзисторов получено при использовании значений n = 0.51; k_{ym} = 0.27. При облучении гамма-квантами с энергией 1,2 МэВ происходит некоторый сдвиг и искажение ВАХ; при дозе облучения 6x10^6 рад для моделирования использованы значения n = 0.76; k_{ym} = 0.13. Последнее может быть связано с увеличением межприборных утечек в области края канавочной изоляции элементов микросхем, обусловленным продолжающимся накоплением положительного заряда в толстом полевом оксиде при увеличении дозы облучения [3].

Выходные ВАХ моделировались в крутой области как [4]:



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 2. Результаты моделирования влияния гамма-облучения на сток-затворные ВАХ *p*-МОП транзисторов: а - в подпороговой области; б - в области насыщения

Fig.2. Simulation results for gamma-irradiation impact on transfer I-V characteristics of p-MOS transistors: a – subthreshold region; b – saturation region

$$I_D = k_{ym} \frac{Z}{L} \mu_p C_{ox} \left(V_G - V_T - \frac{n}{2} V_D\right) V_D, \qquad (14)$$

В пологой области ВАХ как исходных, так и облученных транзисторов присутствует заметный рост тока стока с увеличением V_D, что можно приписать эффекту модуляции длины канала и в простейшем приближении описать линейной зависимостью [5]

$$I_D(V_G, V_D > V_{DSAT}) \cong$$
$$\cong I_{DSAT}(V_G, V_{DSAT})\left(1 + \lambda_m (V_D - V_{DSAT})\right) \qquad (15)$$

где λ_m – константа модуляции длины канала.

На рис. 3 показаны экспериментальные и расчетные выходные ВАХ *p*-МОПТ с толщиной слоя диэлектрика 7 нм, облученных в активном электрическом режиме (V_G = - 3.6 В) гамма-квантами ^{60}Co с энергией 1.2 МэВ.

Наилучшее соответствие с экспериментальными ВАХ получено при использовании значений n = 1.25 как для необлученных транзисторов, так и для облученных гамма-квантами с дозой 2x10^6 рад. При этом уменьшение крутизны ВАХ облученных транзисторов может объясняться как увеличением токов утечки, так и уменьшением подвижности дырок в приповерхностной области канала: отношение $(k_{ym}\mu_p)_{обл} / (k_{ym}\mu_p)_{необл}$ составляет 0,57 для облу-

ченных в активном режиме и 0,76 для облученных в пассивном режиме *p*-МОПТ. Величина λ_m составляет для необлученных *p*-МОПТ 0,048÷0,031 1/В для напряжений на затворе V_G = - 3,6 В ÷ - 1,5 В, соответственно. После облучения в активном режиме λ_m увеличивается до 0,068 1/В при V_G = - 3,6 В. После облучения в пассивном режиме величина λ_m составляет 0,063 1/В при V_G = - 3,6 В. Таким образом, облучение гамма-квантами оказывает воздействие на эффект модуляции длины канала, что также связано с уменьшением подвижности носителей в приповерхностной области.

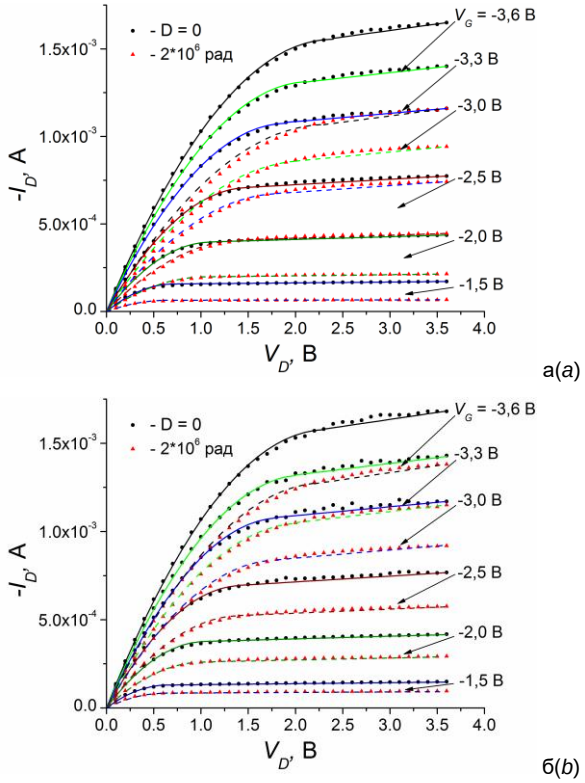


Рис. 3. Результаты моделирования влияния облучения гамма-квантами на выходные ВАХ *p*-МОПТ транзисторов: а – облучение в активном режиме (V_G = - 3.6 В); б – облучение в пассивном режиме (V_G = 0)

Fig. 3. Simulation results for gamma-irradiation impact on output I-V characteristics of *p*-MOS transistors: a – irradiation with – 3.6 V gate bias; b – irradiation without gate bias

Заключение

Проведено моделирование изменения порогового напряжения МОП-структур и ВАХ *p*-МОП-транзисторов при облучении их рентгеновскими и гамма-квантами различных доз. Уменьшение результирующего изменения порогового напряжения облученной МДП-структуры при уменьшении толщины подзатворного диэлектрика обуславливается изменением распределения захваченного заряда. При моделировании ВАХ учитывались эффекты короткого канала МОПТ: насыщение дрейфовой скорости носителей в канале и эффект модуляции длины канала. Рассчитаны коэффициенты, определяющие изменение вида ВАХ при облучении гамма-квантами с дозами до 6x10^6 рад, в различных режимах работы прибора.

Библиографические ссылки

1. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Макаренко В.А., Гитлин В.Р. Моделирование процессов рентгеновской корректировки пороговых напряжений МДП-интегральных схем. *Микроэлектроника* 2006;35(5):382-391.
2. Komarov F.F., Zayats G.M., Komarov A.F., Miskiewicz S.A., Michailov V.V., Komsta H. Simulation of radiation effects in SiO_2/Si structures. *Acta Physica Polonica A* 2015;128(5):857-860.
3. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В., Белоус А.И., Шведов С.В., Малышев В.С., Ластовский С.Б. и др. Радиационные эффекты в элементах субмикронных КМОП интегральных схем. *Доклады БГУИР* 2011; 58(4): 43-48.
4. Парменов Ю.А. Элементы твердотельной наноэлектроники. Москва: МИЭТ; 2011. 131 с.
5. Лазарь А.П., Коршунов Ф.П. Моделирование радиационной стойкости элементов логических КМОП интегральных микросхем. *Доклады БГУИР* 2013;75(5):17-23.

References

1. Levin M.N., Tatarintsev A.V., Makarenko V.A., Gitlin V.R. Modelirovanie protsessov rentgenovskoy korrektirovki porogovykh napryazheniy MDP-integral'nykh skhem [Simuation of X-ray correction of MOS-IC threshold voltages]. *Mikroelektronika* 2006; 35(5): 382-391 (In Russian).
2. Komarov F.F., Zayats G.M., Komarov A.F., Miskiewicz S.A., Michailov V.V., Komsta H. Simulation of radiation effects in SiO_2/Si structures. *Acta Physica Polonica A* 2015; 128(5): 857-860.
3. Korshunov F.P., Bogatyrev Yu.V., Belous A.I., Shvedov S.V., Malyshev V.S., Lastovskiy S.B. et al. Radiatsionnye effekty v elementakh submikronnykh KMOP integral'nykh skhem [Radiation effects in elements of submicron CMOS integrated circuits]. *Doklady BGUIR* 2011; 58(4): 43-48. (In Russian).
4. Parmenov Yu.A. Elementy tverdotel'noy nanoelektroniki. [Elements of solid-state nanoelectronics]. Moscow: MIET; 2011. 131 p. (In Russian).
5. Lazar A.P., Korshunov F.P. Modelirovanie radiatsionnoy stoykosti elementov logicheskikh KMOP integral'nykh mikroskhem [Radiation resistance simulation of logical CMOS integrated circuits elements]. *Doklady BGUIR* 2013; 75(5): 17-23 (In Russian).

EFFECT OF ELECTRON BEAM IRRADIATION ON SURFACE DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

Chengyan Ren[1), 2)], Duo Hu[1), 2)], Chuansheng Zhang[2)], Tao Shao[1), 2)], Ping Yan[1), 2)]
[1)]*Key Laboratory of Power Electronics and Electric Drive, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China*
[2)]*University of Chinese Academy of Sciences, 100049 Beijing, China*
rcy@mail.iee.ac.cn, huduo@mail.iee.ac.cn, zhangchuansheng18@mails.ucas.ac.cn, st@mail.iee.ac.cn, pingyan@mail.iee.ac.cn

The polymeric materials could degrade due to the electron irradiation, photo-irradiation and heat effect following with the surface flashover in vacuum. On the other hand, the surface insulating performance could be improved by electron irradiation. In order to study the effect of electron irradiation on the insulating materials, the surface parameters were measured and the flashover experiment was performed in vacuum after electron beam irradiation. First, several typical polymeric samples, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polymethylmethacrylate (PMMA) and polyamide (PA6), were exposed by different energy electron beam from 10 keV to 30 keV and in different radiation times. Then the surface parameters, such as surface topography, chemical group and surface roughness, were measured for insulating samples in different processing conditions. Since the surface trap distribution is closely related to the microscopic structure and defects, the trap parameters of PA6 samples were deduced based on the surface potential data. In this measurement, the polymeric surface was charged by needle-to-plane corona discharge, and then the surface potential was measured by Kelvin electrostatic probe. The surface flashover experiment in vacuum was performed using finger-type plane-electrodes, and the relationship between electron beam energy, irradiation time, and flashover voltage was analyzed. The experiment results indicate that the surface trap energy level is deeper and the trap density is greater after electron irradiation, and the surface flashover voltages for several materials are also improved to different degrees. Combined the macroscopic dielectric parameters with the microscopic one, the effect of electron irradiation on surface insulating property was analyzed.

Keywords: electron irradiation; surface properties; trap; vacuum flashover; polymer.

Introduction

The changes in dielectric insulating properties affect reliable operation and service life of electrical equipments in an irradiation environment. The research fields of dielectric properties after irradiation include irradiation crosslinking [1], space environment [2], material aging [3], and so on. In the case of spacecraft, surface or deep discharge phenomena are caused by charging of the dielectric in the space environment, resulting in abnormal operation of the spacecraft, such as the internal charge accumulation of the high-power cable insulation, the electromagnetic interference caused by the electrostatic discharge to the electronic device, the flashover across the insulation between the conductive rings of the driving mechanism, and the surface discharge between the battery cells [4], etc. The direct internal damage events of spacecraft are rare since the high energy (MeV or higher) electron and ion density is low in the space environment [5]. Therefore, it is important to pay attention to the surface insulating properties of the dielectric after irradiation.

It is widely concerned about the electrical properties of insulating dielectric after irradiation. Hegeler et al. reported that the effects of different ultraviolet irradiation positions on vacuum flashover with polycarbonate and borosilicate glass. They found that the surface withstand voltage was reduced when irradiated on the electrode position; however, the flashover voltage had a 10% increase when irradiated on the dielectric surface [6]. Fujii et al. found that the flashover voltage of lead-containing glass decreased after 100 eV low-energy electron beam irradiation, and it became more obvious with increasing electrode gap [7]. Liu et al. observed that under the irradiation of low energy electron beam (keV), the vacuum flashover voltage increased first and then decreased with the increase of electron beam energy, but it was still higher than the unirradiated sample [8]. Li et al. reported that flashover voltage was jointly affected by electron beam energy and incident angle on sample surface [9].

In addition, more researches have focused on changes in the intrinsic properties of dielectrics. Lin et al. reported that epoxy micro-composite was treated by electron beam irradiation in vacuum environment, and the shallow trap density decreased, the deep trap density and energy level increased with increase of the irradiation energy [10]. Zheng et al. found that the ability to resist radiation and store charge is related to material type during high energy electron beam irradiation (MeV). They also showed that the relative dielectric constant of materials is mainly influenced by the number of molecules per unit volume and the molecular polarizability [11, 12]. Thus, the existing research mostly focuses on the effects of irradiation energy, angle, and irradiation position. Some experimental results are inconsistent. Therefore, it is necessary to study the changes of the surface insulation properties of different materials after irradiation and at the same time take into account the effects of different irradiation times.

In this paper, several typical polymers were used, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polymethyl methacrylate (PMMA), and polyamide (PA6), which are widely used in electrical equipments. The dielectric surface was firstly irradiated with different energy and different time electron beams. Then the surface parameters of the samples, such as surface morphology, surface roughness and trap distribution, were measured. At last the surface flashover experiment was developed to obtain the surface insulating properties of the irradiated samples in vacuum.

Experimental Setup

The samples used in the experiment were PTFE, PMMA and PA6, with a size of 50×50×2 mm, dried for 5 hours at 70 ℃ in a vacuum drying box. The electron gun in scanning electron microscope (JSM-6360LV) was used to irradiate the surface of the samples. The irradiating conditions were shown in Table 1.

Tab. 1. Treatment of samples by electron beam irradiation

Energy (keV) / Time (min)	10	15	20	30
10				✓
20				✓
40				✓
60	✓	✓	✓	✓

In the vacuum flashover experiment, finger-shaped electrodes are used to ensure that the flashover occurs in a certain area. A lower voltage is firstly applied on the sample surface. If there is no flashover within 20 s, 0.5 kV will be increased. This process of gradually increasing voltage will be repeated until flashover occurs. Five flashover experiments were performed on each sample. The vacuum is maintained at $(2\sim6)\times10^{-4}$ Pa during the whole flashover experiment. The schematic diagram of vacuum flashover experiment is shown in Figure 1.

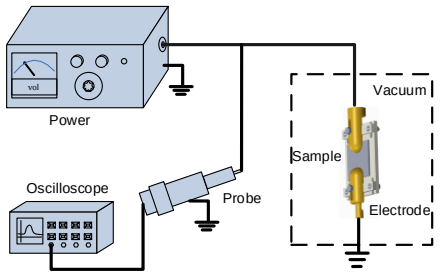


Fig. 1. Schematic diagram of flashover experimental system

Experimental Results

The surface morphology of PTFE after irradiation under different conditions was observed by SEM, which is shown in Figure 2. It can be seen that some micropores begin to appear on the surface of the material after irradiation with certain conditions. When irradiation energy is 10 keV, the sample surface is partly layered and fewer micropores are also observed, but the above phenomenon is not increased when the energy is increased to 15 keV. When the energy is increased to 20 keV, many small and dense pores appear on the surface of the sample except the above micropores and folds. As the energy is increased to 30 keV, the pore size of the sample surface also increases. A similar situation exists in PMMA, but no micropores appear on the surface of PA6.

Since the SEM observation range is 21×17 μm^2, the irradiated area of the sample is about tens of mm^2, and the minimum spacing of the electrodes is mm in the flashover experiment, we measured the surface roughness *Ra* by roughness meter (TR210). The result is shown in Figure 3. The increase of *Ra* for PTFE is relatively small compared to non-irradiation sample, and the increment is maximum at 20 keV. The surface roughness of PMMA and PA6 also increases, but the increment is smaller than PTFE.

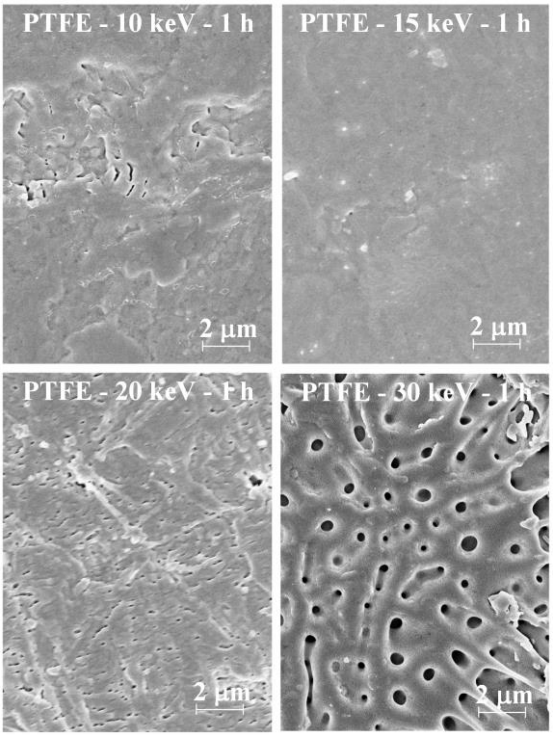


Fig. 2. Morphology of samples radiated by electron beam with different conditions

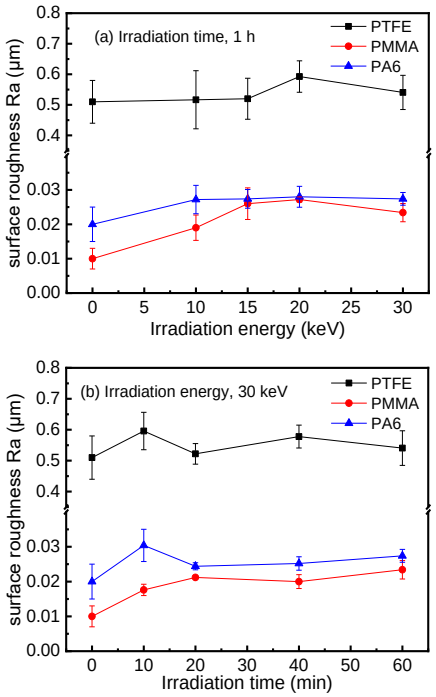


Fig. 3. Surface roughness of samples after irradiation

Figure 4 shows the infrared spectrum of the samples after irradiation with electron beam energy of 30 keV for different times. The characteristic peaks of PTFE, PMMA and PA6 in different irradiation times are basically coincident. That is, electron beam irradiation under vacuum does not cause new chemical groups

on the surface of polymeric materials due to chemical reaction.

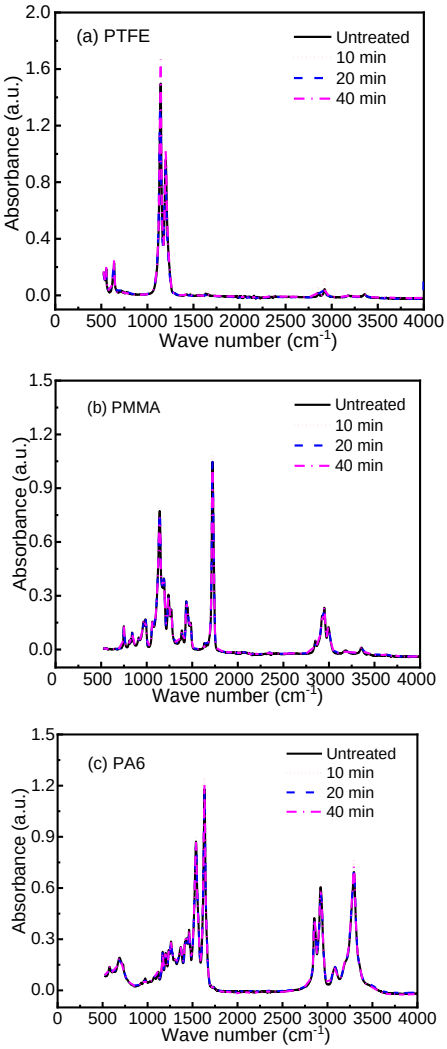


Fig. 4. Infrared spectrum of samples after irradiation

The surface trap of insulating material is related to the accumulation and dissipation of surface charge, which affects the local electric field. Its influence on vacuum flashover has attracted extensive attention [13]. The surface trap parameters of PA6 were calculated by Isothermal Surface Potential Decay (ISPD). The trap parameters can be calculated as follows: [13, 14]:

$$E_T = k_B T \ln\left(v_{ATE} t\right) \quad (1)$$

$$Q_s(t) = t \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q_e L} \frac{d\phi_s(t)}{dt} \quad (2)$$

Where E_T is the trap level, Q_s is the trap charge density, k_B is the Boltzmann constant, T is the sample temperature, v_{ATE} is the escape frequency of trap charge (4.17×10^{13} s^{-1}), L is the sample thickness, $\Phi s(t)$ is the surface potential value.

When the irradiation energy is 30 keV, there is a positive correlation between the irradiation time and the trap energy level, as shown in Fig. 5. Meanwhile there is also a positive correlation between the irradiation energy and the trap level.

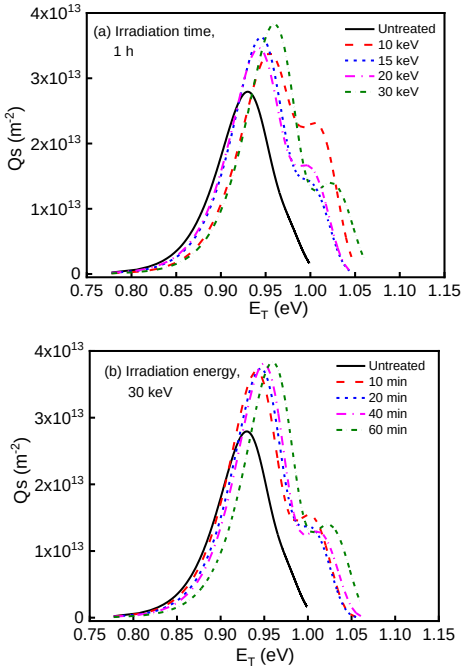


Fig. 5. Trap parameter of PA6 after irradiation

The vacuum flashover experiments were carried out on the samples irradiated by different electron beams to study the surface insulating property. Figure 6 shows the surface flashover voltage of several materials in vacuum. In general, the flashover voltage of several materials is on the up trend after diffrent electron beam irradiations. There are some differences in the change trend for different materials.

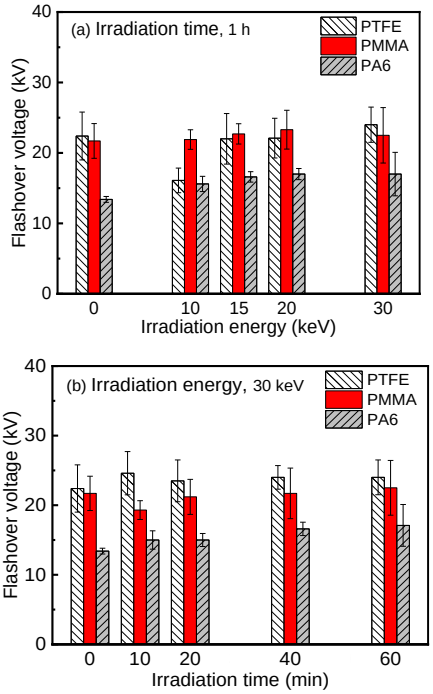


Fig. 6. Flashover voltage of samples in different conditions of irradiation

In Figure 6, the flashover voltage of PA6 increases with the irradiation time and energy, but the surface morphology does not change significantly. The surface trap parameter results show that the trap density and

energy level increase after electron beam irradiation, which is similar to the results of ducument [10].

Conclusions

The typical polymer samples, PTFE, PMMA, and PA6, were irradiated under different conditions of electron beams. Some surface parameters were measured and analyzed. The micropores appear on the surface of PTFE and PMMA, but the chemical groups have no obvious changes for three materilas. The surface roughness has minor increase for three materilas.

The surface trap level is deeper and the trap density is higher after electron beam irradiation, and the surface flashover voltage of several materials also increases approximately. The surface insulating performance is improved mainly by the trap distribution change after electron beam irradiation.

References

1. Ma Y., Zhang C., Zhang Z., Xiao R., Song Y., Yang Y., et al. Electron beam irradiation dose effects on crossinglinking degree of PAN/PEO. *Nuclear Physics Review* 2014; 31(1): 86-91.
2. Li S., Nie Y., Min D., Pan S. Research process on vacuum surface flashover of solid dielectrics. *Transactions of China Electrotechnical Society* 2017; 32(8): 1-9.
3. Zhang Y., Gong Z., Wang L., Wang L., Yun H., Zheng Z. Thermal and irradiation aging detection technology of cables based on dielectric properties. *Insulating Materials* 2017; 50(9): 62-67.
4. Li S., Li G. Dielectric charging research status. *Chinese Science Bulletin* 2017; 62(10): 990-1003.
5. Shu T. L. Fundamentals of spacecraft charging: spacecraft interactions with space plasmas. New Jersey: Princeton University Press; 2012. 7 p.
6. Hegeler F., Krompholz H., Hatfield I.L., Kristiansen M. Dielectric surface flashover in a simulated low earth orbit environment. *IEEE transactions on plasma science* 1997; 25(2): 300-305.
7. Fujii H., Hiro S. Surface flashover of dielectrics during low-energy electron irradiation in vacuum. Proceedings of the 18th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum; 1998. p. 808-811.
8. Liu C., Zheng Y., Yang P., Zheng X., Li Y., Bian E. The DC surface flashover performance research of polyimide under low-energy electron irradiation environment. *IEEE Transactions on Plasma Science* 2016; 44(1): 85-92.
9. Li S., Pan S., Li G., Min D., Wang W., Li S. Influence of electron beam irradiation on DC surface flashover of polyimide in vacuum. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2017; 24(2): 1288-1294.
10. Lin S., Huang Y., Min D., Li Z., Xie D., Li S., et al. Influence of electron beam irradiation on surface trao properties and surface conduction of epoxy resin microcomposites. *Insulating Materials* 2016; (12): 55-61.
11. Ma Y., Zheng X., Bie C. Influence of electron beam radiation on electrical properties of PTFE. *Insulating Materials* 2009; 42(4): 53-56.
12. Zheng X., Liu X. Zhang Y., Ma L. Influence of high energy electron beam radiation on electrical characteristic of dielectric materials. *Proceedings of the CSEE* 2007; 27(30): 32-37.
13. Liu M., Zhou F., Chen Z., Li J., Min D. Characterizing trap distribution in LDPE and HDPE based on isothermal surface potential decay measurement. *Proceeding of the CSEE* 2016; 36(1): 285-291.
14. Gao Y., Li Y., Cui J., Du B. Effect of gamma-ray irradiation on surface trap distribution of epoxy resin. *Transactions of China Electrotechnical Society* 2012; 27(12): 264-269.

INFLUENCE OF SWIFT HEAVY IONS ON ELECTRIC AND MAGNETOTRANSPORT

Alexander K. Fedotov[1), 2)], Uladzislaw E. Gumiennik[1), 2)], Dmitry V. Yurasov[3), 4)], Alexey V. Novikov[3), 4)], Pavel Yu. Apel[5), 6)], Pawel V. Zukowski[7)], Ivan A. Svito[1)], Vera V. Fedotova[8)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Str., 220030 Minsk, Belarus*
[3)]*Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*
[4)]*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*
[5)]*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia*
[6)]*Dubna State University, 19 Universitetskaya Str., 141982 Dubna, Russia*
[7)]*Lublin University of Technology, 20-618 Lublin, Poland*
[8)]*Scientific-Practical Material Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 220040 Minsk, Belarus*

In the present paper we report about the influence of Swift Heavy Ions (SHI) irradiation on the electric and magnetotransport in the antimony (*Sb*) δ-layer in silicon. Temperature and magnetic field dependences of the sheet resistance *R(T, B)* in the temperature range $2 < T < 300$ *K* and magnetic field induction *B* up to *8 T* before and after the 167 MeV Xe^{+26} ion irradiation with ion fluences since 1×10^{8} cm^{-2} to 5×10^{10} cm^{-2} were measured. It was detected strong role of quantum corrections on low-temperature *R(T, B).*

Keywords: delta-layers; quantum corrections; silicon; antimony; swift heavy ion irradiation.

Introduction

Dopant distribution profiles in semiconductors (known as δ-layers) are the subject of interest for fabricating nanoscale electronic devices as well as for the study of low-temperature carrier transport in low-dimensional structures [1]. Sb δ-doping of Si by molecular beam epitaxy (MBE) has received much attention in view of their application in such devices as tunnel diodes [2] and heterojunction bipolar transistors [3, 4]. The creation of sharp *n*-type dopant profiles in Si during MBE growth is challenging due to the pronounced surface segregation of such dopants like Sb, P and As.

Besides, δ-layers are one of the mostly typical 2D electronic systems, where it is possible to obtain the electron concentrations in a rather wide range, up to the very high values of ~ 10^{14} – 10^{15} cm^{-2} [5]. But, the electron mobility in δ-layers is usually very low, in comparison with heterojunctions, due to the pronounced contribution of the elastic scattering of carriers on the impurity atoms. Meanwhile, this peculiarity of δ-layers creates the appropriate conditions for the observation of 2D quantum interference corrections (QIC), which take into account weak localization and electron-electron interaction effects [6-8]. These phenomena, as is known, allow to extract the information about the changes in Thouless length, pulse relaxation and electron interaction coefficient due to external influences.

So, the goal of the paper is to study the changes in 2D carrier transport characteristics in the *Si*<*Sb*> δ-layer due to disordering induced by SHI exposure.

Experimental procedures

The sample with δ-Sb layer two epitaxial *Si* layers was fabricated on 12 Ω·cm Si (100) substrate by solid-source MBE process on the Riber SIVA-21 machine. Epitaxial *Si* was produced using e-beam evaporator, and *Sb* was deposited from the effusion cell. Growth temperature was controlled by specially calibrated thermocouple and the IMPAC IS 12 IR pyrometer [9]. The δ-doped layer was formed using the selective doping technique described in Ref. [10] and the growth procedure is described in brief below. After standard cleaning of Si substrate (prior to epitaxial growth) a 100 nm thick Si buffer layer was deposited at 550 °C in order to obtain an atomically flat Si surface. Then temperature was dropped down to 350 °C and a certain amount of Sb (~ 0.3 ML) was deposited and then capped by a 2 nm thick Si layer at such a low temperature. This allowed us to obtain a sharp rise in doping concentration. In order to obtain a sharp drop in Sb bulk concentration (and thus complete the δ-layer formation) the growth was interrupted; temperature was raised up to 535 °C and a 75 nm thick Si capping layer was deposited at this temperature. Due to the very high value of segregation ratio at 535 °C [10], the Sb incorporation is negligible that allowed obtaining the sharp decrease in Sb bulk concentration.

Temperature and magnetic field dependences of the electrical resistance *R(T, B)* in the temperature range of $2 < T < 300$ K and magnetic induction $B \le 8$ *T* before and after the SHI irradiations were measured. After initial electric characterization, the structures were irradiated at room temperature with different fluences D by 167 MeV Xe^{+26} ions at the IC-100 cyclotron at FLNR JINR, Dubna (Russia). The ion beam homogeneity to 5 % on irradiating specimen surface has been reached using the beam scanning in horizontal and vertical directions. Average Xe ion flux was about 5×10^{7} $cm^{-2}s^{-1}$ thus excluding any target heating.

Two current contacts and four potential probes were prepared using lithography technique (see Insert in Fig. 1). The end, more wide areas of these contacts were covered with the metallic films for ultrasonic soldering of copper microwires by indium. The ohmic behavior of the contacts was controlled by measuring the I–V characteristics, which were strictly linear in the entire range of temperatures. To perform the electrical measurements, the structure was placed into a special measurement probe which was inserted into low-

temperature measuring system (Cryogenics Ltd., UK) with superconducting solenoid based on a closed cycle refrigerator. This system allowed measuring the electrical resistance in the temperature range of 2 K < *T* < 310 K and in the magnetic fields *B* up to 8 *T*. GaAs diodes were used as thermometers that were calibrated with an accuracy of 0.5 mK in the temperature range of 1.5-20 *K* and with 0.001 *K* for higher temperatures. The temperature controller (Lakeshore, model 331) made it possible to stabilize the temperature with an accuracy of 0.005 *K* during scanning of *B* or sweeping-out of I–V characteristics. The electrical resistance was detected with an accuracy to 0.1%.

Results and Discussion

Our previous studies [11] have shown that due to the multiple layers in the studied structure $Si_{epy}/\delta/Si_{epy}/Si_{sub}$ (two lightly-doped epitaxial Si_{epy} layers, heavy-doped δ-layer and substrate Si_{sub}), the current distribution by the sample in the wide range of temperatures is rather complicated. This is reflected in the specific shape of temperature dependences of

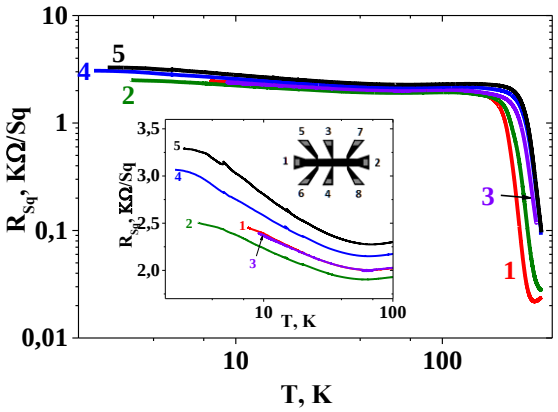


Fig. 1. Resistance $R_{Sq}(T)$ before (1) and after SHI irradiation with different fluences *D*: $1\cdot10^8$ (2), $1\cdot10^9$ (3), $1\cdot10^{10}$ (4) and $5\cdot10^{10}$ ion/cm^2 (5). Insert: $R_{Sq}(\mathrm{Lg}T)$ at T < 100 K and configuration of electric contacts in the structure under study

sheet resistance $R_{Sq}(T)$ shown in Fig. 1 in double logarithmic coordinates. As is seen, at *T* > 200 K current is flowing through Si substrate, but below 25 K, when carriers in substrate and two epy-layers are freezed-out, all the current percolates only through thin δ-layer. Note that at *T* > 200 K for all D values $R_{Sq}(T)$ curves are linearized in Arrhenius scale with the slopes close to energy gap for Si substrate. We can see also, that below 25 K $R_{Sq}(T)$ curves are linearized in semi-log coordinates that indicates the presence of 2D QIC contribution into Droude conductance. The tending of $R_{Sq}(lgT)$ to saturation at lowering the temperature can be attributed to minimal metallic conductivity of δ-layer.

Such complicated behaviour of carrier transport in the structure under study impedes its characterization on the basis of the only $R_{Sq}(T)$ dependences. So, to identify the main contributions into QIC just in the δ-layer before and after SHI irradiation, we have carried out the detailed analysis of the $R_{Sq}(B)$ at temperatures below 25 *K* in wide range of magnetic fields *B*.

As is seen from Fig. 1, the irradiation has led to a decrease of $R_{Sq}(T)$ at the lowest D used and then its increase with the D growth. Moreover, we observe a decrease in negative contributions to the relative magnetoresistance (MR) modulo at low temperatures, while positive contribution (due to the Lorentz MR in Si substrate/epilayers) at *T* > 150 *K* did not become prevailed. In accordance with [6-8], for 2D weak localization, magnetoresistance of δ-layer at different temperatures can be expressed by the following equation:

$$MR = \frac{\Delta R_{sq}(B,T)}{R_{sq}(0,T)} = -R_{sq}(0,T)\frac{e^2}{2\pi\hbar}\left\{\psi\left[\frac{1}{2}+\frac{B_i}{B}\right]-\ln\left[\frac{B}{B_i}\right]\right\}$$

where ψ is digamma function, $B_i = \hbar/(4eD_d\cdot\tau_{Th}) = \hbar/(4eL_{Th})$, D_d - diffusion coefficient for carriers, τ_{Th} - the phase breaking time, L_{Th} - Thouless length.

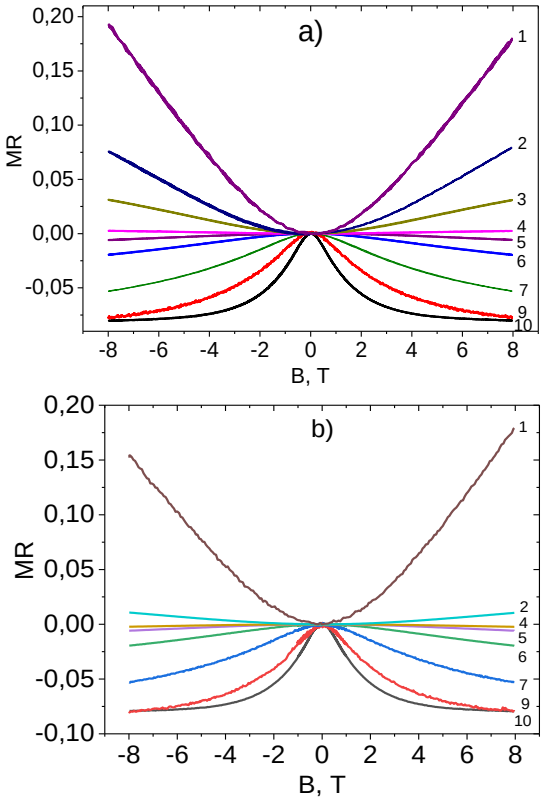


Fig. 2. The examples of *MR*(*B*) curves of the studied structure at some temperatures before (a) and after SHI irradiation with fluence $D = 5\cdot10^{10}$ ion/cm^2 (b): 1 – 300 K; 2 – 200 K; 3 – 150 K; 4 - 100K; 5 – 50 K; 6 - 25 K; 7 – 10 K; 8 - 8 K; 9 – 5 K; 10 - 2K

Fitting *MR*(*B*) curves was carried out with the only adjustable parameter B_i in the temperature range of 2 - 25 *K* and at low magnetic fields up to 1 *T* where negative magnetoresistance was observed. The result of calculations is presented in Table 1.

Table 1. Some characteristics of the δ-layer before and after SHI exposure

D, ion/cm²	$L_{Th}(T = 10\ K)$, *nm*	*p*
0	10.3	0.8
$1\cdot10^8$	14.1	0.9
$1\cdot10^{10}$	8.5	1.0
$5\cdot10^{10}$	5.2	1.4

We can see that the values of Thouless length for *T* = 10 K and their selves curves $L_{Th}(D)$ come through the maximum.

According to the theory [8-10], the $L_{Th}(T)$ has the form of a power function:

$$L_{Th} \approx A \cdot T^{-p/2} \quad (1)$$

where A and p are constants that depend on the scattering mechanism.

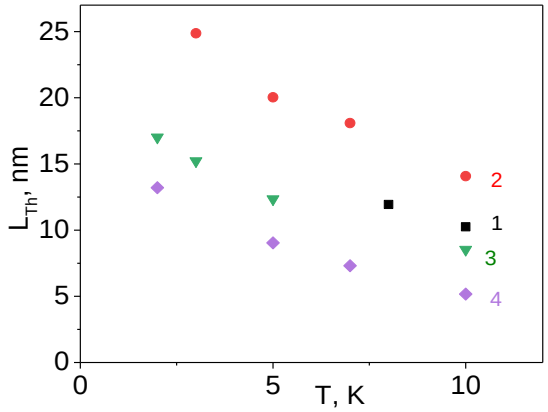


Fig. 3. Temperature dependences of the Thouless length $L_{Th}(T)$ before (1) and after SHI irradiation with fluences D: $1 \cdot 10^8$ (2), $1 \cdot 10^8$ (3) and $5 \cdot 10^{10}$ ion/cm^2 (5)

The obtained values were close to the theoretical value of p = 1, which was explained in [6-8] by 2D QIC to Droude conductivity for the case of weak localization where phonon breaking phase of interfering electrons was predominant.

Conclusions

Electron transport in *Si<Sb>* δ-layer grown by MBE process was studied in detail at temperatures lower than 15 *K* and in magnetic fields *B* up to 8 *T* before and after SHI irradiation by 167 MeV Xe^{+26} ions with ion fluences between 1×10^8 cm^{-2} and 5×10^{10} cm^{-2}. It was shown that the low temperature carrier transport through δ-layer is described by the model of two-dimensional quantum corrections to Droude conductivity for the case of weak localization when phonon mechanism of phase breaking of interfering electrons is prevailed. In so doing, SHI irradiation as a whole result in decrease of Thouless length from 14.08 to 5.17 nm and increase of the parameter p in Eq. (1) from 0.78 to 1.4.

References

1. Imry. Nanostructures and Mesoscopic Systems, edited by W. P. Kirk and M. A. Reed (Academic, New York, 1992).
2. Hobart K.D., Thompson P.E., Rommel S.L., Dillon T.E., Berger P.R., Simons D.S., et al. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2001; 19(1: 290.
3. Schuppen A., Dietrich H. *J. Crystal Growth* 1995; 157: 207.
4. Gruhle A., Kibbel H., Konig U., Erben U., Kasper E. *IEEE Electr. Device.* L. 1992; 13(4): 206.
5. Krasovitsky V.B., Komnik Yu.E., Whall M. *Low Temperature Physics* 2000; 26(8): 815.
6. Al'tshuler B.L. and Aronov A.G., in Electron-Electron Interaction in Disordered Systems, edited by A. L. Efros and M. Pollak, North-Holland, Amsterdam, 1987.
7. Lee P.A. and Ramakrishnan T.V. *Rev. Mod. Phys.* 1985; 57: 287.
8. Bergmann G. Phys. Rep. 1984; 1: 107.
9. Volkov P.V., Goryunov A.V., Luk'yanov A.Yu., Tertyshnik A.D., Novikov A.V., Yurasov D.V., et al. *Semiconductors* 2012; 46: 1471.
10. Yurasov D.V., Drozdov M.N., Murel A.V., Shaleev M.V., Zakharov N.D. and Novikov A.V. *J. Appl. Phys.* 2011; 109: 113533.
11. Fedotov A.S., Apel P., Yurasov D., Novikov A., Svito I., Fedotov A.K., Zukowski P., Fedotova V. *Acta Physica Polonica A.* 2017; 132: 229-232.

ASCERTAINMENT OF THE REASON FOR THE INCREASE IN THE ANISOTROPY PARAMETER OF THERMO-EMF FOR TRANSMUTATION-DOPED n-Si WITH INCREASING ANNEALING TEMPERATURE

G.P. Gaidar
Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,
47 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The experimental data on measuring of thermoelectromotive force (thermo-emf), tenso-thermo-emf and tensoresistance of the transmutation-doped and ordinary n-Si crystals, which subjected to annealing at $1073 \le T_{ann} \le 1473$ K during 2 h, and cooled from the annealing temperatures to the room temperature with rates of 1 and 15 K/min, were presented. On the basis of the obtained experimental data the anisotropy parameter of thermo-emf of electron-phonon drag and the anisotropy parameter of mobility were determined. It is found that in the transmutation-doped n-Si crystals the increase of the anisotropy parameter of thermo-emf $M = \alpha_{\parallel}^{ph}/\alpha_{\perp}^{ph}$ with rising of the annealing temperature was caused by the increase of the longitudinal phonon component of thermo-emf ($\alpha_{\parallel}^{ph}$), while the transversal component ($\alpha_{\perp}^{ph}$) is reduced.

Keywords: silicon; transmutation doping; annealing; thermo-emf; anisotropy parameter of thermo-emf.

Introduction

When you create the solid-state electronic devices the doping of semiconductors with necessary impurities up to predetermined values of concentrations is a major technological method. One of the fundamentally important ways to improve the quality of semiconductor crystals is the development and practical application of doping methods that could provide the homogeneous distribution of dopants by volume while keeping the structural perfection of crystal. In this connection use of the material doped by the method of nuclear transmutation under irradiation of silicon by the flux of thermal neutron is of great interest [1, 2].

As compared to silicon, doped by the ordinary method (through the melt), the transmutation doped silicon has a number of advantages: dopant is distributed uniformly over the cross section and the volume of the ingot; lack of microscopic inhomogeneities in the distribution of impurity; the possibility with high accuracy (1 % or above) to control the level of doping; is excluded the segregation of dopant at the grain boundaries in the polycrystalline silicon; the possibility to precisely control the content of impurities of heavy elements. These advantages are conditioned by the uniform distribution of the silicon isotopes within the target material and that neutrons in silicon have the considerable free path. Thus, it is possible to achieve the high precision of doping, taking into account that the concentration of phosphorus impurity is determined by the exposure time for a given neutron flux density when the neutron flux is homogeneous [3].

The transmutation-doped (TD) n-Si crystals after standard technological annealing at T = 1073 K during 2 h are characterized by the lower values both tenso-thermo-emf (measured in the region of electron-phonon drag) α_∞, and the anisotropy parameter of thermo-emf $M = \alpha_{\parallel}^{ph}/\alpha_{\perp}^{ph}$ (where $\alpha_{\parallel}^{ph}$ and $\alpha_{\perp}^{ph}$ are the phonon components of thermo-emf along and across the major ellipsoid axis) as compared to the ordinary (OR) n-Si crystals doped with phosphorus through the melt [4]. The effect obtained is due to the presence of residual defects. These defects are not eliminated from the volume of the transmutation-doped n-Si crystals by the use of technological annealing and make the significant corrections to the effects that occur in the electronic subsystem with long wave phonons [5]. However, in the transmutation-doped n-Si crystals the high-temperature annealing (at 1473 K) leads to increase of tenso-thermo-emf that is accompanied by 30–40 % increase in the parameter M in comparison with the ordinary crystals [4]. And the fundamental differences in the method of growth and doping of the ordinary and transmutation-doped crystals do not allow to receive the ordinary (doped through the melt) silicon with such high values of thermoelectric parameters that can be achieved on the transmutation-doped silicon, subjecting it to the high-temperature treatment.

If the increase of tenso-thermo-emf $\alpha_\infty = \alpha_{\parallel}^{ph} + \alpha^{e}$ (where α^{e} is the electron (diffusion) component of the thermo-emf) in the transmutation-doped n-Si crystals as a result of the high-temperature annealing can be associated with an increase in the longitudinal component of drag thermo-emf (due to the annealing of small defects, scattering long-wave phonons, satisfying of the condition $\lambda_{ph} < \lambda_e$, where λ_{ph} and λ_e is the wavelength of phonon and electron, respectively), then the question about causes of the change of the anisotropy parameter M in [4] remained open.

The aim of this study is to clarify the reason for the increase in the transmutation-doped n-Si crystals of the anisotropy parameter M as a result of the high-temperature treatment and to carry out the similar experiments on the ordinary n-Si crystals, doped with phosphorus through the melt.

Experiment

The experiment was performed on the samples made from two ingots one of which is the transmutation-doped with phosphorus ($n_e = 5.8 \times 10^{13}$ cm^{-3}) and the other ingot (ordinary) doped with phosphorus through the melt ($n_e = 8 \times 10^{13}$ cm^{-3}). After taking the orientation, which provide in what follows the preparation of samples with the long axis in direction [001], the samples, made from both ingots, were simultaneously annealed under identical conditions at T_{ann} = 1173, 1273, 1373, 1473 K

during t = 2 h. The samples, made from both ingots, were cooled from each annealing temperature to room temperature using a two cooling rates υ_{cl} = 1 and 15 K/min. Before the carrying out of the above-mentioned thermal annealing, the transmutation-doped and ordinary n-Si crystals were subjected to the technological annealing at T = 1073 K during 2 h (in what follows these crystals will be called as «initial»). In all the figures presented below, the marks with a cross inside will indicate the experimental data for the samples in the initial state.

Results and Discussion

On the transmutation-doped and ordinary samples, prepared as described above, every time at T = 77 K, $0 \le X \le 0.7$ GPa the dependences of the resistivity on the pressure $\rho = \rho(X)$ were measured. At T = 85 K the dependences of thermo-emf on the pressure $\alpha \equiv \alpha^{ph} + \alpha^{e} = \alpha(X)$, X = 0.7 GPa were measured, where X is the mechanical stress of compression (used for the directed deformation of crystal), applied in the current direction J (when measured $\rho(X)$) or ∇T (when measured $\alpha = \alpha(X)$), i.e. $\vec{X} \,//\, \vec{J}$, ∇T // [001]. For $\rho(X)$ and $\alpha(X)$ were taken subscripts ∞ or 0: the functions were measured at values X deducing these functions on saturation ($X \to \infty$), or in the absence of stress on the crystal (X = 0). On the basis of experimental data the anisotropy parameter of mobility K and the anisotropy parameter of thermo-emf M were calculated by the formulas in [4]:

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{||}} = \frac{3}{2}\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad M = \frac{\alpha_{||}^{ph}}{\alpha_{\perp}^{ph}} = \frac{2K}{(2K+1)\dfrac{\alpha_0 - \alpha^e}{\alpha_{\infty} - \alpha^e} - 1},$$

where $\mu_{||}$ and $\mu_{\perp}$ are the mobility of charge carriers along and across the major axis of isoenergetic ellipsoid, respectively; $\alpha(X) = \begin{cases} \alpha(0) \equiv \alpha_0 = \alpha^{ph}(0) + \alpha^e, \\ \alpha(\infty) \equiv \alpha_{\infty} = \alpha_{||}^{ph} + \alpha^e. \end{cases}$

To calculate the diffusion component of thermo-emf α^{e} (practically independent on the compression stress X) by the formula $\alpha^e = \frac{k}{e}\left[2 + \ln\frac{2(2\pi m^* kT)}{n_e h^3}\right]$, the values of charge carrier concentration n_e, obtained for the samples studied using Hall measurements (according to the expressions from [6]), were used.

For the transmutation-doped n-Si samples the values obtained α_0, α_{∞}, M and K depending on the thermal treatment conditions were presented by the corresponding curves in Fig. 1.

Comparison of the results obtained for the transmutation-doped and ordinary silicon samples, first of all, indicates an extremely high sensitivity of the tensoresistance effect in transmutation-doped n-Si crystals, annealed at 1473 K, to the conditions of their cooling. It was found that the cooling rate υ_{cl} = 15 K/min provides the appearance of the strong dependence of the total charge carriers concentration in the conduction band (c-band) of these crystals on the value of mechanical stress X. This fact practically eliminates the possibility of obtaining ρ_{∞} and others parameters (such as K, M et al.), directly connected with ρ_{∞}. However, the reasons for such «anomalous» behaviour of ρ_X/ρ_0 are of independent interest and require additional experiments, the results of which will be described hereinafter.

In contrast to α_{∞} and M parameters (practically weakly dependent on annealing conditions), characterizing the ordinary samples, in the transmutation-doped samples these parameters with increasing T_{ann} from 1073 to 1473 K monotonously and continuously increase (Fig. 1a, curves 1). Taking into account that $\alpha_{\infty} = \alpha_{||}^{ph} + \alpha^{e}$ and $\alpha^{e} \approx$ const in the investigated range of the annealing temperatures $1073 \le T_{ann} \le 1473$ K with an accuracy of not less than 4 %, on the basis of [4] we can conclude that the observed growth of curve 1 in Fig. 1a is directly related to an increase in the efficiency of removal of small defects (acting as scatterer of long-wave phonons) with increasing T_{ann}.

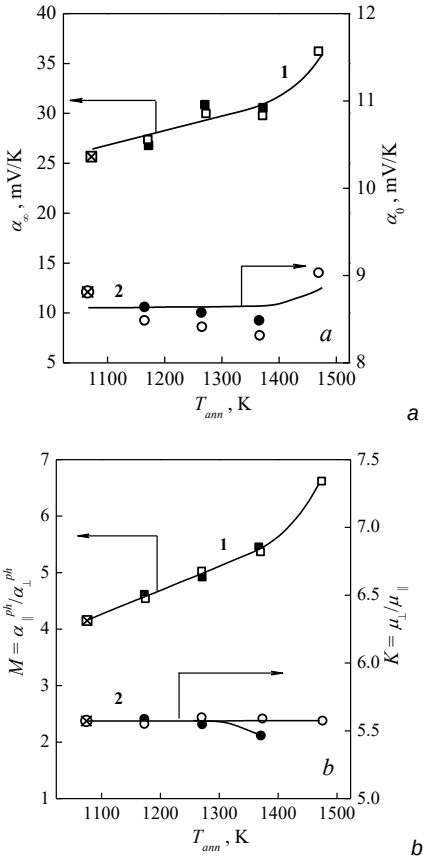


Fig. 1. Dependences for the transmutation-doped n-Si crystals: *a* – $\alpha_{\infty} = \alpha_{\infty}(T_{ann})$ (1), $\alpha_0 = \alpha_0(T_{ann})$ (2); *b* – $M = M(T_{ann})$ (1), $K = K(T_{ann})$ (2). Open symbols – for υ_{cl} = 1 K/min; close – for υ_{cl} = 15 K/min

The values of each of the components were calculated on the basis of experimental data (for the transmutation-doped and ordinary samples and the specific conditions of thermal treatment) by the following formulas

$$\alpha_{||}^{ph} = \alpha_{\infty} - \alpha^{e},$$

$$\alpha_{\perp}^{ph} = \frac{1}{2K}\left[(2K+1)(\alpha_0 - \alpha^e) - \alpha_{||}^{ph}\right].$$

Subsequently they can be presented as the corresponding curves in Fig. 2.

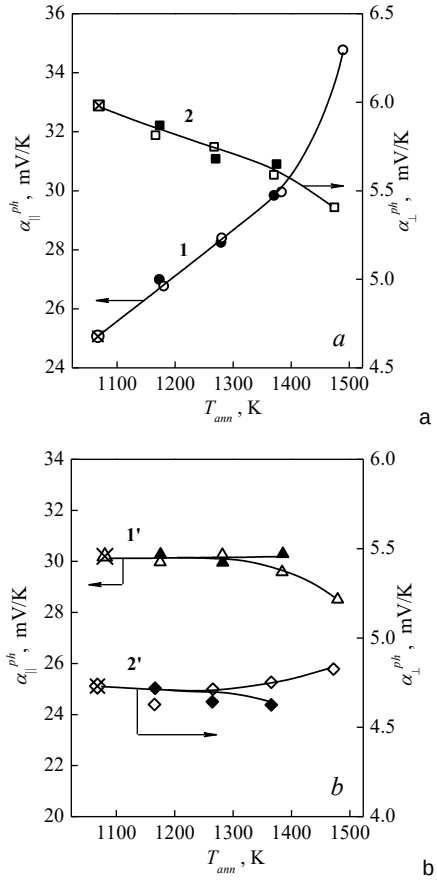


Fig. 2. Dependences $\alpha_{||}^{ph} = \alpha_{||}^{ph}(T_{ann})$ (1, 1') and $\alpha_{\perp}^{ph} = \alpha_{\perp}^{ph}(T_{ann})$ (2, 2') for the transmutation-doped (a) and the ordinary (b) n-Si crystals. Open symbols – for υ_{cl} = 1 K/min; close – for υ_{cl} = 15 K/min

Analysis of the results obtained shows that:

1) observed in the transmutation-doped n-Si crystals the increase of the anisotropy parameter of thermo-emf $M = \alpha_{||}^{ph}/\alpha_{\perp}^{ph}$ with rising of the annealing temperature (Fig. 1b, curve 1) caused by the increase $\alpha_{||}^{ph}$ (Fig. 2a, curve 1) while reducing the $\alpha_{\perp}^{ph}$ (Fig. 2a, curve 2) with increasing T_{ann};

2) the longitudinal phonon component of thermo-emf ($\alpha_{||}^{ph}$) in the transmutation-doped n-Si crystals in the initial state is significantly below of this value in the ordinary crystals, however, the high-temperature annealing (at cooling rate υ_{cl} = 1 K/min) changes the relation between these components on reversed, i.e. provides $\alpha_{||}^{ph}(TD) > \alpha_{||}^{ph}(OR)$ (Figs. 2a and 2b, curves 1, 1');

3) at all investigated thermal treatments (and other similar conditions) $\alpha_{\perp}^{ph}(TD) > \alpha_{\perp}^{ph}(OR)$ (Figs. 2a and 2b, curves 2 and 2').

Conclusions

It is shown that in the transmutation-doped n-Si crystals the increase of the anisotropy parameter of thermo-emf M with increasing of the annealing temperature caused by the rise of the phonon component of thermo-emf along the major axis of the isoenergetic ellipsoid $\alpha_{||}^{ph}$ while reducing $\alpha_{\perp}^{ph}$. The transmutation-doped and ordinary n-Si crystals were characterized by the ratio $\alpha_{||}^{ph}(TD) < \alpha_{||}^{ph}(OR)$ before the annealing, and after the annealing – by the ratio $\alpha_{||}^{ph}(TD) > \alpha_{||}^{ph}(OR)$ at υ_{cl} = 1 K/min. The ratio $\alpha_{\perp}^{ph}(TD) > \alpha_{\perp}^{ph}(OR)$ was observed in all the cases studied.

References

1. Haas W.E., Schnöller M.S. Silicon doping by nuclear transmutation. *J. Electron. Mater.* 1976; 5(1): 57-68.
2. Schnoller M. Breakdown behavior of rectifiers and thyristors made from striation-free silicon. *IEEE Trans. Electr. Devices* 1974; 21(5): 313-314.
3. Smirnov L.S., Solovev S.P., Stas V.F., Harchenko V.A. Doping of semiconductors by the method of nuclear reactions. Novosibirsk: Nauka, 1981. 186 p. (in Russian).
4. Gaidar G.P. Influence of high-temperature annealing on the tenso-thermoelectromotive force and tensoresistance of transmutation doped and conventional silicon crystals // Interaction of Radiation with Solids: Proc. of the 11th Intern. Conf., September 23-25, 2015, Minsk, Belarus. Minsk: Publishing Center of BSU, 2015. 207-209 (in Russian).
5. Baranskii P.I., Gaidar G.P. Some thermoelectric features of conventional and transmutation doped silicon crystals. *J. Thermoelectr.* 2012; (1): 5-12.
6. Baranskii P.I., Buda I.S., Dakhovskii I.V., Kolomoets V.V. Electrical and galvanomagnetic phenomena in anisotropic semiconductors. Kyiv: Naukova Dumka, 1977. 270 p. (in Russian).

THE SPECIFICITY OF CHANGES IN THE RESISTIVITY OF Ge WITH DEEP CENTERS INDUCED BY IRRADIATION DEPENDING ON THE DIRECTION OF THE MECHANICAL COMPRESSION STRESS APPLICATION

G.P. Gaidar
Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,
47 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The specificity of changes in the resistivity of n-germanium irradiated with gamma-quanta ^{60}Co before and after n → p conversion at the fixed temperatures under the application conditions of the mechanical compression stress along the basic crystallographic directions was investigated. For the [111] and [110] directions, the decrease in the specific resistance with increasing mechanical stress after passing the curves $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ through the maxima in the temperature range, where a deep level of radiation defects appears, was detected. The dependence of the magnitude of maximum on the measurement temperature was revealed. It was established that when pressure is applied in the [100] direction, a maximum was not observed, but with decreasing temperature, the resistance decreases with increasing pressure. In the irradiated crystals after n → p conversion on the dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ in the region of low pressures, the sections of the resistance increase with subsequent passing of dependences through the maximum were revealed for all three directions. The physical explanation of the results obtained was presented.

Keywords: germanium; γ-quanta ^{60}Co; radiation-induced defects; deep centers; axis of strain; tensoresistance.

Introduction

The localized states in the band gap occupy a special place in the physics of semiconductors. Such states are located at the significant distances (about several tenths of electron-volt) from the edges of allowed bands. They are called by deep levels, and the respective impurities are called by deep centers [1, 2]. These include almost all the impurities, except hydrogen-like impurities from the III and V groups in germanium, as well as the majority of radiation defects and thermodonors [3].

In the applied aspect the role of deep levels is important when using electrical, recombinational, optical, resonant and other physical properties of semiconductors. The deep centers of radiation and technological origin are fundamentally changing the sensitivity of germanium to the mechanical pressure in a wide temperature range, that can be used in tensosensors [4]. Therefore, the further comprehensive study of the properties of semiconductors with deep centers, including the application of the measurement technique of tensoresistance when applied the uniaxial mechanical stress to the crystal is very perspective and extremely urgent in the scientific and practical aspects.

The aim of this study was to investigate the features of changes in resistivity of the Ge single crystals with deep centers, induced by irradiation, depending on the direction of the mechanical compressive stress application (along the main crystallographic axes).

Experimental results and discussion

The radiation defects caused by irradiation of Ge have deep energy states in the forbidden band, but the nature and microstructure of many of them is still conclusively unknown. And the main reason lies in the fact that the method of EPR can not be applied for Ge crystals. Therefore, it was of interest to apply the tensoresistance measurement method for the study of Ge crystals with radiation defects in a wide range of the uniaxial elastic deformations.

Samples n-Ge ⟨Sb⟩ ($n_e = 4 \times 10^{13}$ cm^{-3}) were cut out for measurements along the main crystallographic directions – [111], [110] и [100], along which the mechanical stress $\vec{X}$ was applied and the current $\vec{J}$ flowed. Hall effect measurements were carried out in the temperature range 77–300 K, and the longitudinal tensoresistance was measured at 165, 190, 225, and 245 K. The mechanical stress was changed in the range of 0–1.2 GPa. The γ-quanta irradiation of crystals was carried out from ^{60}Co sources at 300 K, and the irradiation doses were 6×10^7 and 6.5×10^8 R.

Fig. 1 shows the measurement results of tensoresistance for the γ-irradiated n-Ge samples at the fixed temperature and for different directions of pressure application.

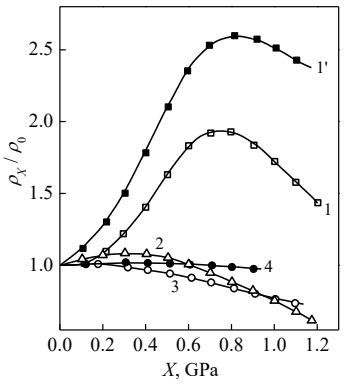


Fig. 1. Dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ measured on the n-Ge ⟨Sb⟩ after γ-irradiation by dose $D = 6 \times 10^7$ R in the conditions of $\vec{X}$ // $\vec{J}$ // [111] (1, 1'); $\vec{X}$ // $\vec{J}$ // [110] (2); $\vec{X}$ // $\vec{J}$ // [100] (3, 4) at T, K: 165 (1, 2, 3); 190 (1'); 225 (4)

The resistivity in the crystallographic direction [111] at first increases with the rise of the applied mechanical stress, and then reaches the saturation in the non-irradiated Ge crystals without deep levels [5]. For the γ-irradiated n-Ge crystals in the temperature range where the level of radiation-induced defects

E_c - 0.2 eV is manifested, the character of tensoresistance dependence changes substantially: the decrease in resistivity appears with increasing of the mechanical stress after the passage of curves through the maxima (Fig. 1, curves 1, 2). It is noted that the values of maxima are significantly larger at a higher temperature – in this case at T = 190 K (Fig. 1, curve 1'). This is true both for the direction [111], and for [110]. In addition, comparison of curves 1 and 2 in Fig. 1 shows that the dependences $\rho = f(X)$ for the conditions $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [100]$ and $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [110]$ are qualitatively similar, although in the latter case the maximum is not so clearly defined and the section, which is characterized by a decrease in resistivity with deformation, begins to appear at smaller mechanical stresses.

The maximum is absent in the dependence (Fig. 1, curve 3), obtained by applying of pressure in the direction [100], but with temperature decreasing the sections of the resistivity decrease appear with pressure increase. In n-Ge for the case of $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [100]$ the relative displacement of the valleys in the conduction band is absent, therefore in the ordinary n-Ge crystals the resistivity at such temperatures is not changed up to pressures 1–1.5 GPa. In this case, the beginning of curve 4 (Fig. 1) at 225 K corresponds to such situation, when the centers with level $E_c - 0.2$ eV is almost completely ionized.

The variation of dependences $\rho = f(X)$ for [111] and [110] crystallographic directions, obtained in these experiments, can be explained by two main mechanisms for changing in resistivity with pressure: 1) the redistribution of charge carriers between the ascending and descending valleys (in the energy scale) under the influence of X, that leads to the increase in resistivity with subsequent attainment of saturation at the absence of deep levels [at the constant total concentration of charge carriers $n_e = \text{const}$ in the conduction band (c-band)]; 2) an increase in the total concentration of charge carriers in the conduction band due to the deformative reducing of the energy gap between the deep level and the conduction band bottom, that leads to a decrease in the dependences $\rho = f(X)$.

Since at the asymmetric arrangement of the deformation axis relative to the isoenergetic ellipsoids in n-Ge ($\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [111], [110]$) the redistribution of charge carriers between the valleys is practically finished at the mechanical stresses about $X \approx 0.7$ GPa (in the temperature range 77–300 K), at higher values of X only the second from named mechanisms of tensoresistance remains operative.

The maximum of dependence $\rho = f(X)$ is not observed under symmetrical arrangement of the deformation axis relative to all isoenergetic ellipsoids in the γ-irradiated n-Ge ($\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [100]$) on curve 3 (Fig. 1). In such conditions there is no reason to increase tensoresistance ρ_X/ρ_0 with pressure increasing, since there is no interminimum redistribution of the charge carriers. Consequently, the increase of the mechanical stress X is accompanied by the decrease of tensoresistance, in contrast to the non-irradiated samples.

In p-Ge γ-irradiated at 300 K the creation of complexes with deep levels (of the radiation origin) is very problematic, since such material has high radiation hardness. However under the intense γ-irradiation of n-type Ge the $n \rightarrow p$ conversion occurs and the states with deep acceptor level $E_v + 0.27$ eV appear [6]. Therefore there is a need to investigate the features of tensoresistance at the presence of deep levels in the irradiated germanium crystals before and after $n \rightarrow p$ conversion.

After irradiation with the dose of 6.5×10^8 R the n-Ge is converted in the p-Ge, and the acceptor level of $E_v + 0.27$ eV appears on the temperature dependence of the charge carrier concentration. The measurement results of the longitudinal tensoresistance of such crystals for all directions of the application of mechanical stresses at fixed temperatures are shown in Fig. 2.

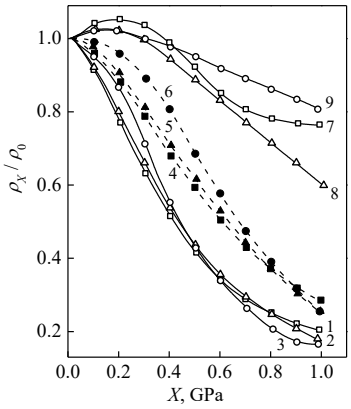


Fig. 2. Dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$, measured on n-Ge crystals, irradiated by dose $D = 6.5 \times 10^8$ R, after $n \rightarrow p$ conversion in the conditions of $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [111]$ (1, 4, 7); $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [110]$ (2, 5, 8); $\vec{X} \,//\, \vec{J} \,//\, [100]$ (3, 6, 9) at T, K: 4, 5, 6 – 245; 7, 8, 9 – 165 ; 1, 2, 3 – for the undoped p-Ge at 165 K

As it is known from Ref. [7], in the undoped p-Ge crystals (i.e., in the crystals with residual acceptor impurity and, in addition, without defects that cause the appearance of deep levels in the forbidden band) the availability of tensoresistance under uniaxial elastic deformation in the region of impurity conduction is caused by the simultaneous manifestation of several factors: a) the transition of the holes from upper (in the energy scale) splitted band into the bottom band; b) the substantial restructuring of the band spectrum of the holes under application the strong uniaxial deformation; c) the change with deformation of the relative contribution of the different scattering mechanisms.

The value of resistivity in samples for all mentioned crystallographic directions in the temperature range of 77–300 K is always decreased with increasing the mechanical stresses in the result of the effect of these factors. The typical (for the undoped p-Ge) view of these experimental dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ is shown in Fig. 2 by curves 1–3, obtained at T = 165 K.

The curves 4-6 (Fig. 2) have also qualitatively similar view. These curves were obtained on the converted Ge crystals at the relatively high

temperature (T = 245 K). At such T the deionization of deep centers have not yet manifested that causes actual coincidence of the given curves with the values of ρ_X/ρ_0 for pure (undoped) p-Ge crystals (marked in Fig. 2 by symbols ■, ▲, ●). A further lowering of T leads to the quantitative and qualitative difference of the curves 7–9 in Fig. 2 from the curves 1-3 and 4-6 (according to the influence of above mentioned factors, they should be located in the interval between the curves 1-3 and 4-6 for the undoped crystals at the same temperatures). Additionally, on the all curves 7–9 (Fig. 2) there are the sections of the resistivity increase in the initial deformation area with subsequent passage of the dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ through the maximum, that is impossible for the pure unconverted p-Ge crystals [7].

In order to explain such view of tensoresistance dependences it is necessary (apart from the above mentioned factors a, b and c) to consider the possible change (at presence of deep level) of the hole concentration in the valence band due to the change in the value of the energy gap between the valence band top and the deep level $E_v + 0.27$ eV. Indeed, the increase in resistivity with deformation on the initial sections of dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ for all (main) crystallographic directions indicates that the concentration of holes in the valence band is reduced, i.e., the energy gap increases with pressure increase. The decrease in resistivity of crystals with a further increase X was caused, seemingly, by the subsequent restructuring of the energy spectrum of charge carriers of the valence band.

Conclusions

It was found that the dependences $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ pass through a maximum in the γ-irradiated n-Ge crystals under conditions of the asymmetrical arrangement of the deformation axis relative to all isoenergetic ellipsoids. The presence of the maximum was explained by two main mechanisms of tensoresistance.

The maximum of dependence $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ is absent under the symmetrical arrangement of the deformation axis relative to all isoenergetic ellipsoids in the γ-irradiated n-Ge crystals. The observed decrease in tensoresistance with increasing the mechanical stress was explained by the appearance (due to the irradiation) of deep centers, which at the temperature of measurements without the mechanical load on crystals were not completely ionized.

It was shown that under the measurement of the longitudinal tensoresistance on the γ-irradiated n-Ge crystals after $n \rightarrow p$ conversion under application of the mechanical stress along the main crystallographic directions and at the fixed temperature (T = 165 K) the sections of resistivity increasing appear on all curves in the initial region of deformation with the subsequent passage of dependences through a maximum. This fact indicates an increase in the energy gap between the deep level and the valence band top with pressure increasing, and it is impossible for the undoped p-Ge crystals. At higher temperature (T = 245 K), when the deionization of deep centers has not yet manifested, the dependences of tensoresistance (for all directions) do not practically differ from the dependences for the undoped p-Ge crystals.

References

1. Watkins G.D. Deep levels in semiconductors. *Physica B+C* 1983; 117-118(1): 9-15.
2. Grimmeiss H.G. Deep Level Impurities in Semiconductors. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1977; 7: 341-376.
3. Defects in Semiconductors. Proc. of the 27th Intern. Conf. (ICDS-2013), 21–26 July 2013, Bologna, Italy. Ser. AIP Conf. Proc. Ed. by A. Cavallini. American Institute of Physics (AIP): Curran Associates Inc., 2014. 275 p.
4. Kolomoets V., Ermakov V., Panasyuk L., Fedosov S., Orasgulyev B., Nazarchuk P. Application of high uniaxial strain methods for semiconductor parameter determination. *Physica B: Condensed Matter.* 2013; 417: 46-48.
5. Gaidar G.P., Baranskii P.I., Kolomoets V.V. Tensoresistance of n-Si and n-Ge multi-valley semiconductors over a wide range of concentrations. *Phys. Chem. Solid St.* 2014; 15(1): 58-62 (in Ukrainian).
6. Emtsev V.V., Mashovets T.V. Impurities and point defects in semiconductors. Moscow: Radio i svyaz, 1981. 248 p. (in Russian).
7. Bir G.L., Pikus G.E. Symmetry and deformation effects in semiconductors. Moscow: Nauka, 1972. 584 p. (in Russian).

ЭКРАНИРУЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКРАНОВ ИЗ ИГЛОПРОБИВНОГО ПОЛОТНА С ПЛОСКИМИ ФИГУРАМИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ ПЛЕНКИ

Х.Д.А. Абдулхади, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
haitham_dheyaa@yahoo.com, aleksander.prudnik@bsuir.by, leonid@bsuir.by

Предложен способ модифицирования нетканого иглопробивного полотна, содержащего углеродные добавки, для создания экранов электромагнитного излучения с повышенными значениями коэффициентов отражения. Для повышения коэффициентов отражения предлагается создание на поверхности иглопробивного полотна фигур из материалов с высоким значением электропроводимости. 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 (–5.0)-(–13.0) дБ при значениях коэффициента отражения ЭМИ (–1.0)-(–12.0) дБ.

Ключевые слова: иглопробивное полотно; электромагнитное излучение; покрытие, экранирующие характеристики; коэффициенты передачи и отражения.

ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF SHIELDS MADE OF NEEDLE-PUNCHED MATERIAL WITH PLAIN SHAPES MADE OF ALUMINIUM FOIL

H.D.A. Abdulhadi, A.M. Prudnik, L.M. Lynkou
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brouki Str., 220013 Minsk, Belarus,
haitham_dheyaa@yahoo.com, 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 reflection coefficients. To increase the reflection coefficients, it was proposed to create figures on the surface of the needle-punched yarn from materials with a high value of electrical conductivity. 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 (–1)-(–7) dB and the values of the reflection coefficient of electromagnetic radiation were (–1)-(–12) dB.

Keywords: needle-punched fabric; electromagnetic radiation; coating; shielding characteristics; transmission and reflection coefficients.

Введение

Для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств применяется экранирование. Использование композиционных или многослойных материалов способствует расширению их рабочего диапазона частот. В качестве основы могут использоваться различные полимерные материалы, а также нетканые волокнистые материалы [1].

Основная часть

В качестве основы было использовано нетканое иглопробивное полотно [2], 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^2.

Для обеспечения требований по повышению отражающих характеристик предлагается создание на поверхности иглопробивного полотна геометрических фигур из материалов с высоким значением электропроводимости. Для решения поставленной задачи изготавливались разомкнутые квадраты с размерами 45×45 мм из полиэтиленовой пленки с напылением алюминия. Были приготовлены группы образцов с разомкнутыми квадратами из полос шириной 3 мм и из полос шириной 5 мм, наклеенными на основание из иглопробивного полотна.

Для исследования экранирующих характеристик использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01-18 (рис. 1), работающий по принципу раздельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн [5].

Результаты исследования образцов экранов на основе иглопробивного углеродсодержащего материалов показали, что образец экрана с узкими полосками позволяет получить значения коэффициента передачи в диапазоне частот 0.7-2.0 ГГц порядка (–5.0)-(–13.0) дБ при значениях коэффициента отражения ЭМИ (–1.0)-(–10.0) дБ в режиме холостого хода и (–1.0)-(–12.0) дБ в режиме короткого замыкания. С ростом частоты в диапазоне 2-17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи ЭМИ до (–18.0)-(–20.0) дБ при значениях коэффициентов отражения ЭМИ (–1.0)-(–15.0) дБ в режиме

холостого хода и (–3.0)-(–18.0) дБ в режиме короткого замыкания.

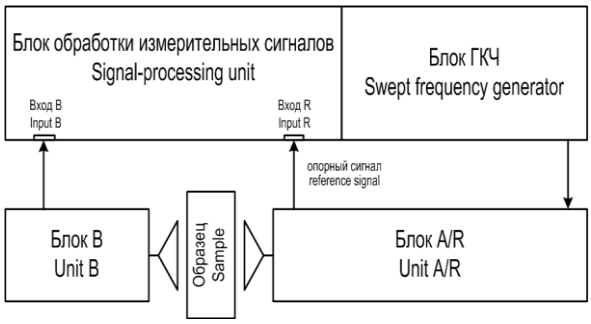


Рис. 1. Структурная схема измерительной установки SNA 0.01-18

Fig. 1. Block diagram of the measurement setup SNA 0.01-18

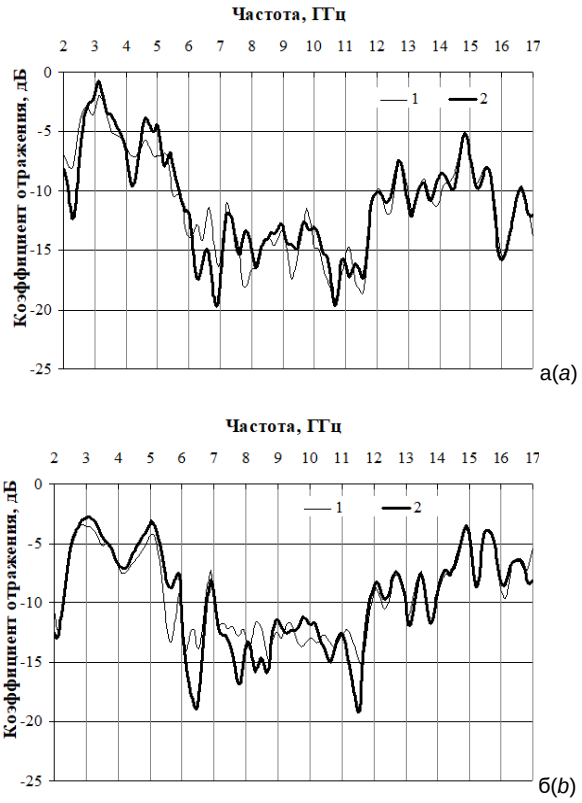


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов отражения образцов в диапазоне частот 1–17 ГГц: а – в режиме холостого хода, b — в режиме короткого замыкания (1 – полоса шириной 3 мм, 2 – полоса шириной 5 мм)

Fig. 2. The reflection coefficients dependency on frequency in the range 1–17 GHz: *a* – in the idle mode, *b* – in the short circuit mode (1 – 3 mm width stripe, 2 – 5 mm width stripe)

Заключение

В результате проведенных исследований получены зависимости коэффициентов отражения и поглощения от частоты для углеродсодержащих иглопробивных полотен с геометрическими фигурами со слоем алюминия.

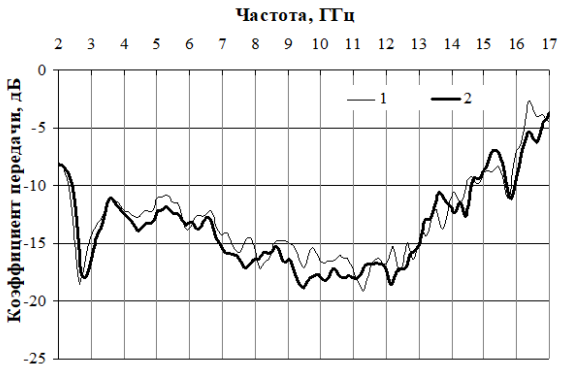


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициентов передачи образцов в диапазоне частот 2–17 ГГц (1 – полоса шириной 3 мм, 2 – полоса шириной 5 мм)

Fig. 3. The transmission coefficients dependency on frequency in the range 2–17 GHz (1 – 3 mm width stripe, 2 – 5 mm width stripe)

Библиографические ссылки

1. Lynkov L., Proudnik A., Borbotko T., Kolbun N. Wideband electromagnetic shields and absorbers. Korean-Belarusian joint workshop on nanocomposite technology (4–7 April 2009) Daejeon, Korea: KAERI. P. 52–86.
2. Prudnik A., Beloglazov A., Kudryavtseva T., Lynkou L. Production technology and shielding properties of the needle-punched non-vowen fabrics with carbon additives. (20–22 September 2017). Electromagnetic disturbances EMD 2017: Proceedings of the 24th International conference, Poland, Białystok, Białystok, 2017. P. 108–111.
3. Бойправ О.В., Абдулхади Х.Д.А., Кудрявцева Т.М. Прудник А.М. Электромагнитные экраны на основе волокнистых углеродосодержащих композитов для защиты биологических объектов от электромагнитного излучения. *Нефтехимический комплекс* 2017; (1): 21–22.

References

1. Lynkov L., Proudnik A., Borbotko T., Kolbun N. Wideband electromagnetic shields and absorbers. Korean-Belarusian joint workshop on nanocomposite technology (4–7 April 2009) Daejeon, Korea: KAERI. 2009: 52–86.
2. Prudnik A., Beloglazov A., Kudryavtseva T., Lynkou L. Production technology and shielding properties of the needle-punched non-vowen fabrics with carbon additives. (20–22 September 2017). Electromagnetic disturbances EMD 2017: Proceedings of the 24th International conference, Poland, Białystok, Białystok, 2017: 108–111.
3. Boiprav O. V., Abdulkhadi Kh. D. A., Prudnik A. M., Kudryavtseva T. M. Jelektromagnitnye jekrany na osnove voloknistyh uglerodosoderzhashhih kompozitov dlja zashhity biologicheskih ob#ektov ot jelektromagnitnogo izluchenija. [Electromagnetic shields based on fibrous carbon-containing composites to protect biological objects from electromagnetic radiation] *Neftekhimicheskii kompleks* 2017; (1): 21–22. (in Russian).

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ Ge:Sb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ОТЖИГА

Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com

В данной работе для создания сильно легированных слоев Ge:Sb проведена высокодозная имплантация монокристалла p-Ge ионами сурьмы (энергия E = 80 кэВ, доза $Ф = 10^{16}$ см$^{-2}$) с последующим отжигом имплантированного слоя импульсным пучком ионов углерода (энергия E = 300 кэВ, длительность импульса τ = 100 нс, плотность энергии W = 0.5 Дж/см^2). В процессе отжига происходило плавление и кристаллизация слоя толщиной около 0.5 мкм. Исследовалась морфология поверхности, глубинные профили Sb, кристаллическая структура слоя, концентрация электрически активных атомов и фотолюминесценция слоев Ge:Sb. Данные по глубинному распределению Sb в Ge сравнивались с результатами компьютерного моделирования для определения коэффициента диффузии в расплаве и неравновесного коэффициента сегрегации. Полученные результаты показали высокую степень активации имплантированной примеси Sb (до 3×10^{20} см$^{-3}$) и возникновение в сильно легированном слое прямозонной фотолюминесценции при 300 К с максимумом при 0.77 эВ.

Ключевые слова: германий; сурьма; ионная имплантация; импульсный ионный отжиг; плавление; кристаллизация; диффузия; плазменное отражение; фотолюминесценция.

FORMATION OF HIGHLY DOPED Ge:Sb LAYERS BY ION IMPLANTATION AND PULSED ION-BEAM ANNEALING

Rafael Batalov, Rustem Bayazitov, Herman Novikov
Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific center of RAS",
10/7 Sibisky trakt, 420029 Kazan, Russia,
batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com

In this work, in order to produce a highly doped Ge: Sb layer, a high-dose implantation of p-Ge single crystal by antimony ions (energy E = 80 keV, dose Φ = 10^{16} cm^{-2}) followed by annealing the implanted layer with a pulsed carbon ion beam (energy E = 300 keV, pulse duration τ = 100 ns, energy density W = 0.5 J/cm^2) was carried out. During the annealing, melting and crystallization of a layer about 0.5 microns thick occurred. The surface morphology, Sb depth profiles, the crystal structure of the layer, the concentration of electrically active atoms and the photoluminescence of Ge:Sb layers were studied. The data on the Sb depth distribution in Ge were compared with the results of computer simulation to determine the diffusion coefficient in the melt and the nonequilibrium segregation coefficient. The results obtained showed a high degree of activation of the implanted Sb impurity (up to 3×10^{20} cm^{-3}) and the appearance of a direct-gap photoluminescence in a heavily doped layer at 300 K with a maximum at 0.77 eV.

Keywords: germanium; antimony; ion implantation; pulsed ion beam annealing; melting; crystallization; diffusion; plasma reflection; photoluminescence.

Введение

В последние годы отмечается повышенный интерес к получению и исследованию свойств сильно легированных (свыше 10^{19} см$^{-3}$) донорными примесями (P, As, Sb) слоев Ge. Такие слои могут найти применение для создания быстродействующих полевых КМОП транзисторов, ИК-фотоприемников, светодиодов, лазеров и сенсоров химических веществ. Высокие концентрации донорных примесей способны приводить к сужению запрещенной зоны Ge и усилению прямых оптических переходов через Г-долину [1]. Для создания таких слоев перспективным методом является ионная имплантация в сочетании с импульсным лазерным отжигом (ИЛО).

К настоящему времени с использованием ИЛО имплантированных кристаллов p-Ge демонстрировались высокие концентрации примесей в положении замещения (до 10^{21} см$^{-3}$)[2], высококачественные p-n переходы ($I_{пр}/I_{обр}$ ~ 10^5)[3], фотодиоды с высоким фотооткликом (0.48 А/Вт при 1.55 мкм) [4] и интенсивная электролюминесценция в области длин волн 1.57-1.66 мкм при 300 К [5].

Альтернативой ИЛО может быть импульсный ионный отжиг (ИИО) мощным ионным пучком (C^+, H^+), генерируемый в ионном ускорителя ТЕМП. Такой отжиг обладает длительностью импульса ~ 100 нс, низкой дозой внедряемых ионов за один импульс (~ 10^{13} см$^{-2}$), высокой энергией ионов (до 300 кэВ), большой площадью пятна (до 3 см в диаметре), и, как следствие, более высокой производительностью обработки. Ранее нами исследовался ИИО осажденных слоев Ge:Sb и его результаты сравнивались с ИЛО [6]. В данной работе впервые изучается воздействие мощных импульсных ионных пучков на слои Ge, имплантированные высокой дозой ионов Sb^+.

Эксперимент

Подложками служили монокристаллы p-Ge с удельным сопротивлением 0.05 и 45 Ом·см. Образцы были имплантированы двухзарядными

ионами Sb^{++} с энергией E = 80 кэВ, дозой Φ = 1×10^{16} см$^{-2}$ при плотности ионного тока j = 1-2 мкА/см^2. Далее образцы были подвергнуты ИИО в камере ускорителя ионов ТЕМП при уровне вакуума ~ 10^{-5} Торр. Пучок ионов состоял на ~ 80% из C^+ и на ~ 20% из H^+. Плотность энергии в импульсе составляла W = 0.5 Дж/см^2.

Морфология поверхности слоев Ge:Sb изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO50 (Carl Zeiss). Глубинные профили ионов Sb^{++} в Ge исследовались методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS5 (ION-TOF). Экспериментальные профили атомов Sb в Ge сравнивались с расчетными профилями, полученными компьютерным моделированием нагрева, плавления и кристаллизации Ge при ИИО и диффузии примеси Sb в расплаве по методике, описанной в работе [6].

Исследование кристаллической структуры слоев Ge:Sb проводилось методом рентгеновской дифракции (РД), в т.ч. в скользящих лучах (угол падения φ = 1-3°, CuK_α). При этом по положению пика Ge:Sb, обусловленного искажением решетки Ge примесью Sb в пределах сильно легированного слоя, оценивалась концентрация электрически активной (узельной) примеси Sb.

Электрические свойства слоев Ge:Sb, изучались путем измерения слоевого сопротивления и слоевой концентрации носителей по Холлу в геометрии Ван дер Пау. Концентрация носителей в слое Ge:Sb также оценивалась из положения характеристической плазменной частоты ω_p, при измерениях спектров ИК-отражения с использованием Фурье-спектрометра IFS 125HR (Bruker) в диапазоне 0.1-1 эВ при 300 К.

Фотолюминесценция (ФЛ) слоев Ge:Sb измерялась при 300 К в диапазоне λ = 1-2 мкм. Для возбуждения ФЛ применялся непрерывный ИК-лазер с длиной волны 808 нм и мощностью до 0.8 Вт.

Результаты и их обсуждение

После ионной имплантации облученная сторона образца приобретала черный цвет. Исследования методом СЭМ показали, что поверхность образца становится пористой с поперечным размером пор (темные участки) 15-25 нм (рис. 1). Образование пористого Ge, в котором падающий свет претерпевает повышенное рассеяние и поглощение, является причиной почернения образца. Пористая структура поверхности исчезала после ИИО в результате полного плавления имплантированного слоя и нижележащего слоя монокристаллической Ge подложки.

Исследование распределения примеси Sb в Ge методом ВИМС показало (рис. 2), что исходный профиль имплантированной примеси (кривая 2) отличается от расчетного (кривая 1), полученного по формуле для Гауссового распределения ионов. Расхождение в указанных профилях может быть связано как с повышением распыления облучаемой матрицы, так и с диффузией примеси вглубь образца за счет его нагрева ионным пучком в процессе имплантации. Влияние ИИО на профиль распределения Sb показано на рис. 2 кривыми 3 и 4,

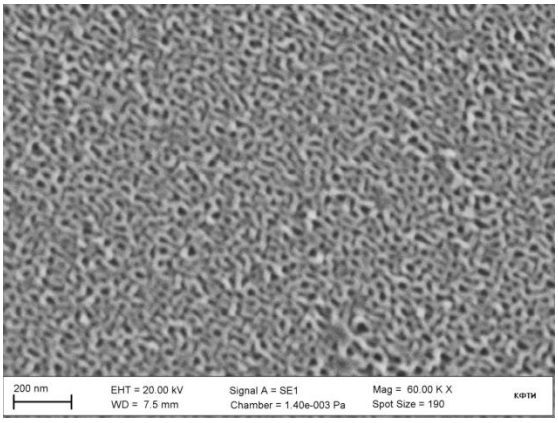


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности монокристалла p-Ge, имплантированного ионами Sb^{++} (80 кэВ, 1×10^{16} см$^{-2}$)

Fig. 1. SEM image of p-Ge single crystal surface implanted with Sb^{++} ions (80 keV, 1×10^{16} cm^{-2})

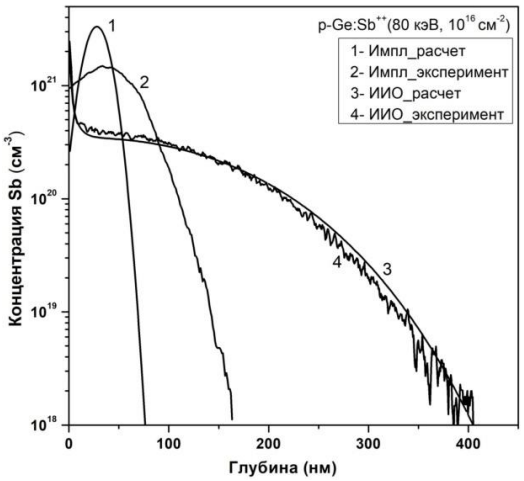


Рис. 2. ВИМС-профили распределения атомов Sb в Ge после ионной имплантации (кривая 2) и последующего ИИО (300 кэВ, 0.5 Дж/см^2) (кривая 4). Также приведены соответствующие расчетные профили (кривые 1 и 3)

Fig. 2. SIMS profiles of the distribution of Sb atoms in Ge after ion implantation (curve 2) and followed annealing (300 keV, 0.5 J/cm^2) (curve 4). Also shown are the corresponding calculated profiles (curves 1 and 3).

которые соответствуют расчетным и экспериментальным данным. Экспериментальная кривая демонстрирует как вытеснение части примеси Sb к поверхности в виде узкого пика, (сегрегация), так и ее диффузию вглубь Ge (до 0.4 мкм на уровне 10^{18} см$^{-3}$). При этом интегральное количество Sb в имплантированном образце после ИИО уменьшилось на 30% до значения 7×10^{15} см$^{-2}$, по-видимому, за счет испарения примеси с поверхности. Расчетный профиль Sb после ИИО, был получен по методике, описанной в [6], и с учетом сегрегации. Подгонка расчетной кривой к экспериментальной позволила получить значения коэффициента диффузии примеси D_{Sb} в расплаве (D_{Sb} = 4×10^{-4} см^2/с) и неравновесного коэффициента сегрегации (k_{Sb} = 0.5), значительно превышающего равновесный коэффициент, составляющий 0.003.

Исследования структуры имплантированного

слоя Ge:Sb до и после ИИО, проведенные методом РД в скользящих лучах (угол падения φ = 1-3°), приведены на рис. 3. Из результатов РД исследований следует, что имплантированный слой имеет смешанную аморфно-поликристаллическую структуру, что выражено в виде относительно узких пиков поликристаллического Ge, смещенных влево на 0.2°-0.4° относительно табличных значений, на фоне аморфного «пьедестала» (рис. 3, кривая 1).

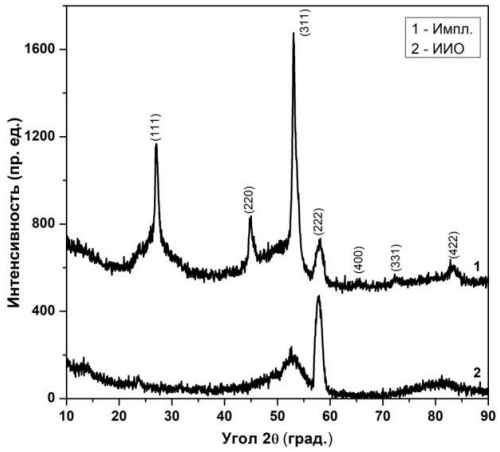


Рис. 3. Спектры РД в скользящих лучах (φ = 2°) монокристалла Ge(100) после имплантации ионами Sb^{++} (спектр 1) и последующего ИИО (спектр 2)

Fig. 3. X-ray spectra in gliding rays (φ = 2°) of a Ge (100) single crystal after implantation with Sb^{++} ions (spectrum 1) and followed annealing (spectrum 2)

Образование поликристаллической фазы Ge в слое может быть связано с нагревом образца ионным пучком, поскольку образец не имел хорошего теплового контакта с держателем. Оценка максимальной температуры нагрева поверхности образца, исходя из мощности ионного пучка (~ 0.16 Вт) и потерь тепла только на тепловое излучение, дает величину близкую к 200 °C, что может быть достаточно для зарождения поликристаллической фазы. Из Рис. 3 (кривая 2) также видно, что влияние ИИО на имплантированный слой Ge:Sb выражено в исчезновении пиков (111) и (220) поликристаллической фазы Ge (пики (311) и (222) обусловлены подложкой), что свидетельствует о трансформации структуры слоя в монокристалл.

С целью детального исследования влияния высокой внедренной концентрации примеси Sb на решетку Ge были проведены измерения РД в геометрии θ-2θ с высоким (шаг 0.005°) угловым разрешением в области пика Ge(004). Проведенные измерения (Рис.4) показали наличие пика при 2θ=65.795°, обусловленного растяжением решетки Ge примесью Sb. Используя зависимость относительного изменения параметра решетки легированного слоя Ge:Sb от концентрации примеси Sb в виде $(a\text{-}a_0)/a_0 = \beta N_d$ из работы [7], где a_0 – параметр решетки подложки Ge, a – параметр решетки слоя Ge:Sb, β - коэффициент пропорциональности, равный 7.8×10^{-24} см$^{-3}$, а N_d – концентрация примеси в положении замещения.

Поскольку относительная деформация решетки в слое Ge:Sb составила 0.262%, то концентрация Sb в положении замещения (электрически активной) достигает $N_d = 3.4\times10^{20}$ см$^{-3}$. На профиле распределения Sb по глубине структуры после ИИО (рис. 2) такая концентрация приходится на область толщиной около 100 нм от поверхности (без учета сегрегационного пика).

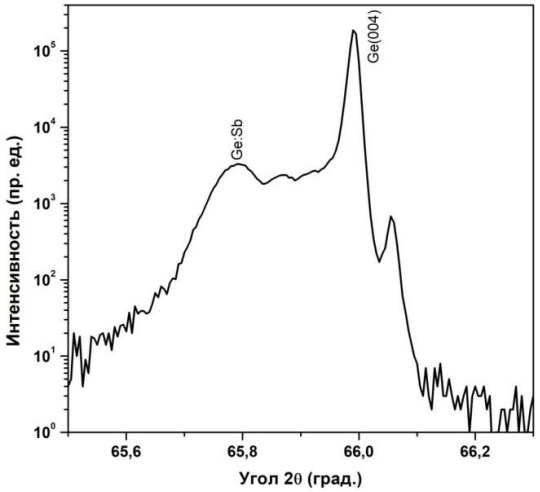


Рис. 4. Спектр РД высокого разрешения, снятый в области пика Ge(004), для образца Ge после ионной имплантации и последующего ИИО

Fig. 4. High resolution XRD spectrum, taken in the region of the Ge (004) peak, for the Ge sample after ion implantation and followed annealing

С помощью бесконтактного метода ИК-отражения также возможно оценить концентрацию носителей в слое, поскольку существует корневая зависимость характеристической плазменной частоты от концентрации электронов вида $\omega_p \sim (n/m^*)^{0.5}$ [8]. В спектрах ИК-отражения положение плазменной частоты обычно соответствует глобальному минимуму и при концентрациях выше 10^{19} см$^{-3}$ такой минимум может быть отчетливо виден.

На рис. 5 показан спектр ИК-отражения Ge после ионной имплантации и ИИО. С использованием данных из работы [8] из положения минимума отражения для $\omega_p = 0.42$ эВ была определена концентрация электронов в образце, которая составила $n = 2.2\times10^{20}$ см$^{-3}$. Полученная величина сравнима с концентрацией электрически активной Sb, определенной из рентгеновских данных.

Измерения слоевого сопротивления отожженного образца дали значения $R_s = 5.2$ Ом/□. Проведенные Холловские измерения в магнитном поле 0.35 Тл дали значение эффективной слоевой концентрации носителей $N_s = 6\times10^{15}$ см$^{-2}$, что близко к количеству атомов Sb (7×10^{15} см$^{-2}$) в образце после ИИО по данным ВИМС (Рис. 2). Это означает, что значительная доля Sb в образце становилась электрически активной.

Результаты исследований ФЛ-свойств полученных слоев Ge:Sb приведены на Рис. 6. Спектр ФЛ имплантированного образца Ge (кривая 1 на рис. 6) демонстрирует полосу ФЛ Гауссовой формы с максимумом при 0.694 эВ. Положение данного максимума соответствует запрещенной зоне Ge, отсчитываемой от дна непрямой L-долины. Полагается,

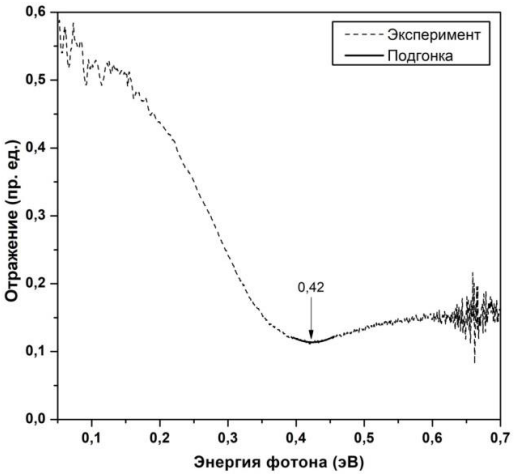


Рис. 5. Спектр ИК-отражения образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} и последующего ИИО. Стрелка указывает на положение глобального минимума, соответствующего плазменной частоте

Fig. 5. IR-reflection spectrum of a Ge sample after implantation with Sb^{++} ions and followed annealing. The arrow indicates the position of the global minimum corresponding to the plasma frequency

что данный сигнал связывается с рекомбинацией носителей заряда в областях Ge образца, не подвергнутых воздействию имплантированных ионов Sb^{++}.

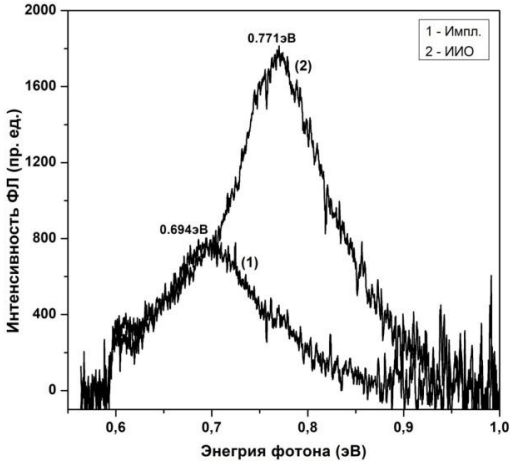


Рис. 6. Спектры ФЛ (T = 300 К) образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} (кривая 1) и последующего ИИО (кривая 2). Цифры указывает на положение максимумов полос ФЛ.

Fig. 6. Photoluminescence spectra (T = 300 K) of a Ge sample after implantation with Sb^{++} ions (curve 1) and followed annealing (curve 2). The numbers indicate the position of the maxima of the PL bands

Спектр ФЛ образца после ИИО (рис. 6, кривая 2) показывает возникновение интенсивной полосы с максимумом при 0.771 эВ при сохранении сигнала в области 0.694 эВ. В этом случае сигнал в районе 0.694 эВ как и раньше связывается с сигналом от исходной p-Ge подложки, а более высокоэнергетичный сигнал ФЛ – с рекомбинацией электронов из Г-долины в имплантированном Ge:Sb слое, подвергнутом ИИО. Появление интенсивного сигнала ФЛ от Ge:Sb слоя после ИИО указывает, что данный тип отжига позволяет эффективно восстановить кристаллическую структуру имплантированных слоев и существенно уменьшить в них концентрацию центров безызлучательной рекомбинации.

Заключение

Впервые изучено воздействие мощных импульсных ионных пучков (C^+, H^+) на слой Ge, имплантированный ионами Sb. Исследованы морфология поверхности, глубинное распределение Sb, кристаллическая структура слоев Ge:Sb, концентрация электрически активных атомов Sb и фотолюминесценция слоев Ge:Sb при 300 К. Полученные данные свидетельствуют об исчезновении пористой структуры на поверхности имплантированного образца, вследствие его плавления и рекристаллизации во время ИИО. Первоначальная аморфно-поликристаллическая структура слоя Ge:Sb после ИИО трансформируется в монокристаллическую. Плавление слоя Ge при ИИО на толщину 0.4-0.5 мкм приводило к диффузии Sb на эту глубину. Оценен коэффициент диффузии Sb в расплаве Ge (D_{Sb} = 4×10^{-4} см^2/с) и неравновесный коэффициент сегрегации (k_{Sb} = 0.5). Из спектров рентгеновской дифракции и плазменного отражения оценена концентрация электронов в слое, составившая (2÷3)×10^{20} см$^{-3}$. Электрические измерения показали низкое слоевое сопротивление R_s = 5 Ом/□ и высокую слоевую концентрацию носителей (по Холлу) N_s = 6×10^{15} см$^{-2}$. Спектр ФЛ демонстрировал усиление прямозонной люминесценции в виде полосы при 0.771 эВ после ИИО.

Работа выполнена в рамках Государственного задания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

Библиографические ссылки / References

1. Liu J., Kimerling L.C., Michel J. Monolithic Ge-on-Si lasers for large-scale electronic–photonic integration. *Semicond. Sci. Technol.* 2012; 27:094006 (1-13).
2. Bruno E., Scapellato G.G., Bisognin G., Carria E., Romano L., Carnera A., et al. High-level incorporation of antimony in germanium by laser annealing. *J. Appl. Phys.* 2010; 108: 124902 (1-6).
3. Huang S.-H., Lu F.-L. Huang W.-L., Huang C.-H., Liu C.W. The ~3×10^{20} cm^{-3} electron concentration and low specific contact resistivity of phosphorus-doped Ge on Si. *IEEE Elect. Dev. Lett.* 2015; 36(11): 1114-1117.
4. Wang C., Li C., Wei J., Lin G., Lan X., Chi X., et al. High-performance Ge p-n photodiode achieved with preannealing and excimer laser annealing. *IEEE Phot. Technol. Lett.* 2015; 27(14):1485-1488.
5. Lin G., Wang C., Li C., Chen C., Huang Z., Huang W., et al. Strong electroluminescence from direct band and defects in Ge n+/p shallow junctions at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2016; 108: 191107 (1-5).
6. Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A., Faizrakhmanov I.A., Shustov V. A., Ivlev G.D. Nanosecond-pulse annealing of heavily doped Ge:Sb layers on Ge substrates. *Russ. Microelectr.* 2018; 47(5): 354-363.
7. Xu C., Senaratne C.L., Kouvetakis J., Menendez J. Experimental doping dependence of the lattice parameter in n-type Ge. Phys. Rev. B. 2016; 93: 041201(1-5).
8. Baldassarre L., Sakat E., Frigerio J., Samarelli A., Gallacher K., Calandrini E., et al. Midinfrared plasmon-enhanced spectroscopy with germanium antennas on silicon substrates. *Nano Lett.* 2015; 15: 7225-7231.

ГИПЕРДОПИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПРИМЕСЯМИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Р.М. Баязитов[1)], Р.И. Баталов[1)], И.А. Файзрахманов[1)], А.И. Гумаров[2)]
[1)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,*
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
bayaz@kfti.knc.ru, batalov@kfti.knc.ru, fiak@kfti.knc.ru, rik@kfti.knc.ru,
[2)]*Казанский федеральный университет,*
420008 Казань, Россия, ул. Кремлевская 18, amir@gumarov.ru

Проведено гипердопирование приповерхностного слоя монокристаллического кремния p-типа проводимости (p-Si) металлическими примесями (Fe и Ti) при его облучении пучком ионов ксенона (Xe^+) с низкой энергией (E = 1 кэВ) и высокой плотностью тока (j = 100 мкА/см^2). Пучок ионов Xe^+ использовался как для распыления металлических мишеней из Fe и Ti, так и для одновременного облучения поверхности p-Si с осажденными атомами металлов для их внедрения. Методом ВИМС установлено накопление вблизи поверхности p-Si высокой концентрации металлов (~ 10^{22} см$^{-3}$), значительно превышающей их равновесную растворимость. (~ 10^{16} см$^{-3}$). Исследования методом ПЭМ показали образование вблизи поверхности тонкого слоя, содержащего наночастицы Si и Fe размером 5-20 нм. Исследования магнитных свойств легированных железом образцов показали переход от ферромагнитного поведения к суперпарамагнитному при повышении температуры от гелиевой до комнатной. Образцы Si:Fe и Si:Ti демонстрировали диодные ВАХ и интенсивный фотоотклик в видимой и ближней ИК области при низких рабочих напряжениях (1-2 В). Такие образцы перспективны для применений в фотодиодах и солнечных элементах.

Ключевые слова: кремний; железо; титан; легирование; ионное распыление; примесные зоны; фотодиод.

HYPERDOPING OF Si BY METAL IMPURITIES UPON ION IRRADIATION

Rustem Bayazitov[1)], Rafael Batalov[1)], Ildar Faizrakhmanov[1)], Amir Gumarov[2)]
[1)]*Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific center of RAS",*
10/7 Sibisky trakt, 420029 Kazan, Russia,
bayaz@kfti.knc.ru, batalov@kfti.knc.ru, fiak@kfti.knc.ru, rik@kfti.knc.ru,
[2)]*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia, amir@gumarov.ru*

The near-surface layer of single-crystal Silicon of p-type conductivity (p-Si) was hyperdoped with metal impurities (Fe and Ti) when it was irradiated with a beam of xenon ions (Xe^+) with low energy (*E* = 1 keV) and high current density (*j* = 100 μA/cm^2). The beam of Xe^+ ions was used both for sputtering metallic cylinder-shaped targets made of pure Fe or Ti, and for simultaneously irradiating the surface of p-Si with deposited metal atoms for their incorporation. The SIMS method established the accumulation near the surface of p-Si of a high concentration of metals (~ 10^{22} cm^{-3}), significantly exceeding their equilibrium solubility in Si (~ 10^{16} cm^{-3}). TEM studies showed the formation near the surface of a thin layer (< 10 nm) containing Si and Fe nanoparticles 5–20 nm in size. Studies of the magnetic properties of Fe-doped samples showed a transition from ferromagnetic to superparamagnetic behavior with increasing temperature from helium to room. The Si:Fe and Si:Ti samples demonstrated diode I–V characteristics and an intense photoresponse in the visible and near IR regions at low operating voltages (1-2 V). These samples are perspective for photodiode and solar cell applications.

Keywords: silicon; iron; titanium; hyperdoping; ion sputtering; impurity bands; photodiode.

Введение

В последние 10-15 лет наблюдается повышенный интерес к проблеме сильного легирования (гипердопирования) монокристаллического Si глубокоуровневыми примесями халькогенидов (S, Se, Te) и переходных металлов (Ti, Co, Ni, Ag, Au) с целью создания в запрещенной зоне Si примесных зон [1]. Образование такой зоны из локализованных донорных (или акцепторных) уровней указанных примесей при повышенных концентрациях (≥ 10^{20} см$^{-3}$) (Моттовский переход изолятор-металл) способствует поглощению света ИК-диапазона (λ=1200-2000 нм) в Si. Это позволяет расширить область фоточувствительности кремниевых фотодиодов, а также повысить долю поглощаемой солнечной энергии, что позволит потенциально поднять КПД существующих солнечных элементов [2].

Одним из наиболее распространенных методов создания таких гипердопированных слоев Si с примесями халькогенидов и металлов является ионная имплантация в сочетании с последующим импульсным наносекундным лазерным отжигом [1]. Лазерный отжиг, проводящийся в жидкофазном режиме, устраняет аморфизацию имплантированных слоев Si и способствуют формированию пересыщенных твердых растворов с концентрацией примесей, значительно превышающей их равновесную растворимость в Si (обычно не выше 10^{17} ат/см^3).

Что касается гипердопирования Si примесью Fe, то в литературе имеются работы по лазерному отжигу имплантированных слоев Si:Fe, начиная с 80-х годов [3], однако в них не сообщалось о Мот-

товском переходе (изолятор-металл) и связанном с ним эффектах.

В данной работе с целью создания сильно легированных слоев Si:Fe и Si:Ti использован альтернативный метод имплантации атомов отдачи, заключающийся в распылении металлической мишени (Fe или Ti) низкоэнергетичным (E = 1.3 кэВ) и сильноточным (j = 100 мкА/см^2) пучком ионов ксенона (Xe^+) при одновременном облучении тем же пучком Xe^+ поверхности Si с осажденными атомами Fe или Ti. Ранее с помощью данного метода проводилась модификация поверхности Si и его легирование примесями металлов (Fe, Cr, Mo) вплоть до образования силицидов [4,5]. Однако не было исследовано влияние этих примесей на магнитные, электрические и фотоэлектрические свойства полученных структур.

Эксперимент

Подложками служили пластины p-Si(111) с удельным сопротивлением 20 Ом×см и толщиной 350 мкм. Эксперименты с ионным распылением проводились на установке с ионным источником типа Кауфмана, который генерировал широкоапертурный пучок ионов ксенона (Xe^+) с энергией E = 1.3 кэВ и с плотностью тока j = 100 мкА/см^2. Время облучения составляло t = 40 мин, что соответствует дозе ионов $\Phi = 1.5\times10^{18}$ см$^{-2}$. Давление в камере в процессе распыления составляет $p \sim 10^{-4}$ Торр. На рис. 1 приведено схематическое изображение эксперимента по получению сильно легированного слоя Si:Fe (Si:Ti). Мишени из чистых металлов (99.9%) в форме цилиндра облучались сильноточным пучком Xe^+ под углом α = 60-70°, что, согласно расчетам по программе SRIM2006, соответствовало коэффициенту распыления Y = 4.4-4.9 ат/ион. Подложка p-Si располагалась перпендикулярно оси ионного пучка Xe^+, что соответствовало Y = 0.5 ат/ион.

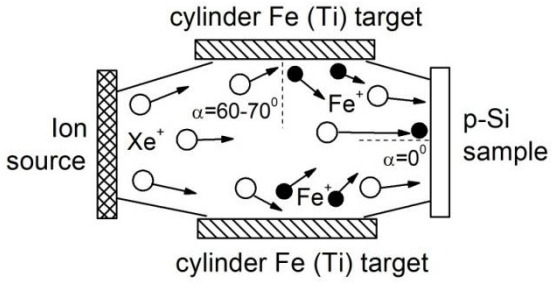


Рис. 1. Схема процесса распыления металлических мишеней из Fe и Ti и внедрения осажденных атомов в подложку p-Si пучком ионов Xe^+

Fig. 1. Schematic of the sputtering process of metal targets from Fe and Ti and incorporation of deposited atoms into p-Si substrate by Xe^+ ion beam

Как видно из рис. 1, часть выбитых атомов металлов оседала на подложку p-Si и бомбардировалась тяжелыми ионами Xe^+. В результате такого облучения атомы Fe и Xe внедрялись в Si, но вследствие большого различия в массах (M = 56 и 131) и передачи большей части энергии (E ~ 1 кэВ) от иона Xe^+ атому Fe, последние проникали в подложку p-Si значительно глубже. Следует также учесть нагрев образца ионным пучком (~ 200°C) как дополнительный фактор, усиливающий диффузию атомов Fe в Si.

Для определения глубинных профилей внедренных ионов применялся метод времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Исследование химического состава образца и валентного состояния примеси Fe или Ti в облученном слое Si проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением техники послойного профилирования ионами аргона.

Микроструктура легированного слоя Si:Fe исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ на поперечном и продольном срезах образца, полученных механической и ионной полировкой. Магнитные свойства легированных образцов Si:Fe изучались методом вибрационной магнитометрии на системе PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне температур 10-300 К.

Тип проводимости слоев Si:Fe и Si:Ti исследовался методом термо-ЭДС. Слоевое сопротивление образца измерялось 4-х зондовым методом в конфигурации Ван-дер-Пау. Концентрация носителей в легированном слое измерялась методом эффекта Холла. Также измерялись вольт-амперные характеристики перехода между слоем Si:Fe (Si:Ti) и подложкой p-Si. Фотоотклик легированных металлами структур измерялся при освещении образцов светом лампы накаливания мощностью 150 Вт, прошедшим через модулятор (500 Гц) и монохроматор МДР-206 (ЛОМО), по схеме синхронного детектирования. На образцы подавалось обратное смещение U = 0-2 В. Для сравнения использовался типовой кремниевый фотодиод ФД-27К с рабочим напряжением U = 10 В. Все электрофизические измерения проводились при 300 К.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены ВИМС-профили атомов Fe и Ti в p-Si, внедренных методом имплантации атомов отдачи. Видно, что максимум концентрации металлов находится вблизи самой поверхности на глубине 3-5 нм и превышает 10^{22} ат/см^3 (>20 ат.% по отношению к Si), что больше чем на два порядка величины превышает теоретический предел Мотта для перехода изолятор-металл (~ 6×10^{19} ат/см^3) и на шесть порядков величины превышает равновесную растворимость Fe в Si (3×10^{16} ат/см^3 при 1300 °C). Толщина слоя, в котором превышен предел Мотта, составляет ~20 нм для Ti и ~30 нм для Fe. Что касается примеси Xe, то ее оценочная концентрация вблизи поверхности была на 4 порядка величины ниже, чем у Fe, и находилась на грани чувствительности метода. Также в приповерхностном слое регистрировались примеси углерода и кислорода, обусловленные невысоким уровнем вакуума (~ 10^{-4} Торр) в процессе облучения.

Для определения химического состава образцов и валентного состояния атомов Si, O и Fe на различной глубине облученного слоя Si:Fe применялся метод РФЭС с послойным травлением ионами Ar^+. Анализ проводился на двух глубинах – 1.5 и 16.5 нм. Анализ спектров вблизи поверхности

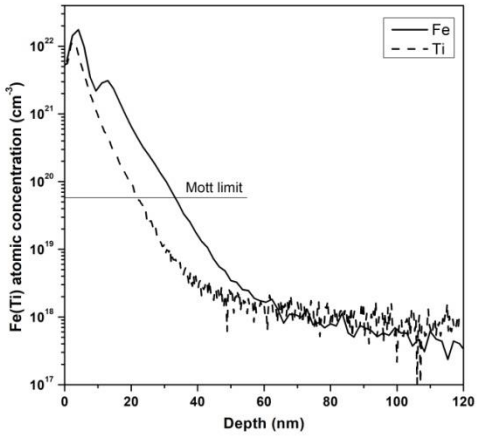


Рис. 2. Глубинные ВИМС-профили атомов Fe и Ti в Si, внедренных облучением пучком ионов Xe^+

Fig. 2. SIMS depth profiles of Fe and Ti atoms in Si incorporated by Xe^+ ion beam irradiation

(1.5 нм) показал (не приведены), что положение O1s спектра (энергия связи 532.2 эВ) соответствует связанному кислороду в оксиде (SiO_2). Спектр для Si 2*p* фотоэлектронов характеризуется двумя ярко выраженными пиками с максимумами при 99.4 эВ и 103.5 эВ. Первый пик соответствует элементарному состоянию Si,а второй пик – кремнию, связанному с кислородом в соединении SiO_2. Спектр для Fe 2*p* фотоэлектронов также включает в себя два пика, положение которых соответствуют энергии связи 706.7 эВ (Fe $2p_{3/2}$) и 719.8 эВ (Fe $2p_{1/2}$) с разницей ΔE = 13.1 эВ,что отвечает значению энергии связи для атомов Fe в металлическом состоянии (Fe^0). Между ними можно различить более слабый пик в виде плеча при большей энергии связи (~710 эВ), предположительно относящийся к оксидам железа (FeO и Fe_2O_3), различить которые сложно из-за слабой интенсивности пика и близости энергий связи Fe-O в оксидах по отношению друг к другу (ΔE = 0.2 эВ).

Анализ пиков данных элементов на большей глубине (16.5 нм) показал, что компонента в спектре Si 2*p* при энергии связи 103.5 эВ исчезла, при этом изменение формы линии (и ее интенсивность) для Fe 2*p* спектра незначительное. Эти данные свидетельствуют об отсутствии окисла кремния и силицида железа на данной глубине и возможном присутствии некоторого количества оксидов железа, о чем говорит смещенный в сторону меньших энергий связи максимум для пика кислорода с энергией связи 531.0 эВ.

Микроструктура слоя Si:Fe исследовалась методом ПЭМ на поперечном и продольном срезах образца. На рис. 3 приведено изображение поперечного среза структуры Si:Fe/p-Si. На поверхности пластины наблюдается тонкий (толщиной < 5 нм) разупорядоченный слой с темным контрастом, имеющий резкую границу с подложкой. Темный контраст слоя обусловлен большим поглощением электронов, по сравнению с Si подложкой, что может быть связано с высоким содержанием в нём примеси Fe (>10^{22} ат/см^3) (рис. 2). Исследование приповерхностной области структуры на продольном срезе показало нанокристаллическое состояние слоя, в котором наблюдались наночастицы Si размером 5-20 нм. Картина дифракции прошедших электронов (рис. 3, вставка) демонстрирует наличие дополнительных рефлексов, свидетельствующих о присутствии в слое другой фазы. Два диффузных кольца имеют отношение к Si и соответствуют, скорее всего, наночастицам аморфного Si в слое Si:Fe. Измерения межплоскостных расстояний по дополнительным рефлексам дают значения 2.07, 1.45, 1.15, 1.01 и 0.92 Å, которые совпадают с таковыми для фазы α-Fe. Размер наночастиц α-Fe был идентичен размерам кремниевых. Для слоя Si:Ti ПЭМ измерения не проводились.

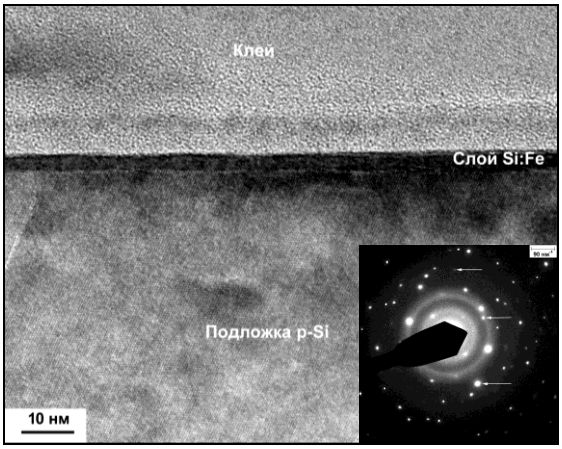


Рис. 3. ПЭМ изображение поперечного среза слоя Si:Fe на подложке p-Si. Вставка – картина микродифракции. Стрелки указывают на рефлексы α-Fe

Fig. 3. XTEM image of Si:Fe layer onto p-Si substrate. Inset – microdiffraction pattern. The arrows indicate α-Fe reflexes

Высокое содержание Fe в тонком слое Si и, как следствие, образование в нем наночастиц α-Fe, стимулировали исследование магнитных свойств этой структуры. Были проведены измерения зависимостей величины наведенного магнитного момента от значения приложенного магнитного поля в диапазоне температур T = 10-300 K. Они показали, что форма кривой намагниченности при T = 10 K характеризуется петлей магнитного гистерезиса с величиной коэрцитивной силы H_c ~ 140 Э и остаточной намагниченностью M ~ 1×10^{-5} ЭМЕ. Такой вид зависимости $M(H)$ указывает на ферромагнитное поведение слоя Si:Fe, содержащего массив наночастиц α-Fe. С повышением температуры измерения до комнатной наблюдается сужение петли магнитного гистерезиса до значений H_c близких к нулевым и снижение величины остаточной намагниченности до 0.5×10^{-5} ЭМЕ. Такой вид кривой намагниченности указывает на суперпарамагнитное поведение наночастиц Fe, содержащихся в поверхностном слое образца.

Далее изучались электрические и фотоэлектрические свойства образцов Si:Fe/p-Si и Si:Ti/p-Si. Методом термо-ЭДС исследовался тип проводимости легированных слоев, который оказался инвертированным (n-тип) по отношению к подложке p-Si. Инверсия типа проводимости (p→n) наблюдалась еще в ранних работах по легированию Si примесью Fe методом диффузии, когда концентрация элек-

трически активных атомов Fe превышала концентрацию акцепторов в подложке p-Si, и связывалась с донорным поведением Fe, образующим ряд донорных уровней (E_c-0.11 эВ, E_c-0.55 эВ и E_v+0.4 эВ). В данной работе концентрация металлов, введенных в p-Si, на 6 порядков величины превышает предел их равновесной растворимости (~ 10^{16} $см^{-3}$). Это приводит к повышению концентрации электрически активных атомов Fe и Ti. Проведенные измерения слоевого сопротивления 4-х зондовым методом дали значение R_s ~ 1000 Ом/кв., а Холловские измерения дали величину слоевой концентрации носителей N_s ~ 4×10^{13} $см^{-2}$. Поскольку толщина слоя с инвертированным типом проводимости составляет ~20 нм, то величина объемной концентрации электронов ~2×10^{19} $см^{-3}$, что на три порядка величины превышает равновесную концентрацию электрически активных атомов Fe. Проведенные измерения темновой ВАХ подложки p-Si и полученных структур n-Si:Fe/p-Si (n-Si:Ti/p-Si) показали переход от омического поведения к диодному, о чем свидетельствует снижение обратного тока и экспоненциальный рост тока в прямой ветви для легированных образцов.

Образование диодных структур n-Si:Fe/p-Si и n-Si:Ti/p-Si стимулировало исследование их фотоэлектрических свойств и их сравнение с фотоотликом типового Si фотодиода (ФД-27К). На рис. 4 приведены спектральные зависимости фотоотклика указанных образцов, полученные с АЦП как разность ΔU между величиной сигнала при освещении лампой и в темноте, при подаче на образцы обратного смещения U = 0-2 В. Для сравнения приведен спектр фотодиода ФД-27К при U = 10 В. Видно, что фотоотклик образцов проявляется начиная с λ ~ 500 нм, достигает максимума при ~ 950 нм и падает до 0 при 1200 нм. Максимальная интенсивность сигналов была получена при U = 1.0 В для образца Si:Fe и при U = 1.5 В для образца S:Ti. Видно, что образец Si:Ti демонстрирует наибольшую интенсивность, значительно превосходя даже коммерческий Si-фотодиод. Уровень сигнала в образце Si:Fe сравним с Si-фотодиодом. Ненулевой сигнал в спектрах образцов и Si-фотодиода на λ = 1200 нм обусловлен вторым порядком дифракции света лампы на дифракционной решетке монохроматора. Он полностью исчезал при использовании светофильтра с пропусканием света в области λ > 850 нм. Отсутствие ощутимого фотоотклика образцов в ИК-области (λ > 1200 нм) вследствие образования примесных зон из донорных уровней Fe может быть связано как с остаточной дефектностью слоев, содержащих аморфную фазу, так и с малой толщиной (20-30 нм) сильно легированных областей. Предполагается, что оптимизация легирования слоев и их отжига позволит повысить фоточувствительность образцов в видимой и ближней ИК области.

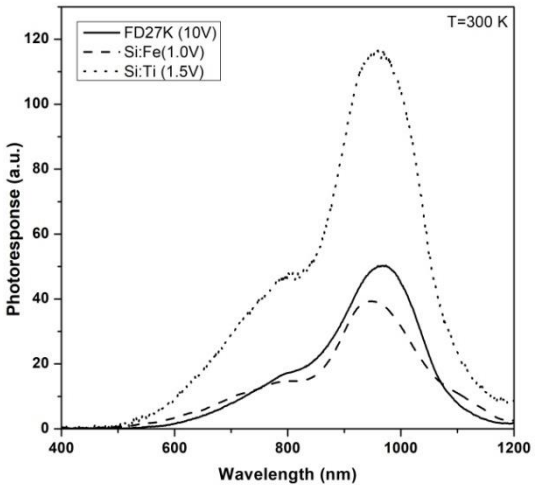


Рис. 4. Спектральная зависимость фотоотклика фотодиодов n-Si:Fe/p-Si и n-Si:Ti/p-Si при указанных значениях обратного напряжения и их сравнение с сигналом коммерческого Si-фотодиода

Fig. 4. Spectral dependence of photoresponse of n-Si:Fe/p-Si and n-Si:Ti/p-Si photodiodes at indicated reverse bias and their comparison with the signal of commercial Si-photodiode

Заключение

Предложен метод получения тонких и сильно легированных металлическими примесями (Fe, Ti) слоев Si. Метод включает в себя распыление сильноточным пучком ионов Xe^+ металлической мишени с одновременным облучением поверхности Si с осажденными на нее атомами металла. При этом формируется слой Si:Fe с нанокристаллической структурой, демонстри-рующий ферромагнитное поведение при 10 К и суперпарамагнитное поведение при 300 К. Полученные образцы Si:Fe и Si:Ti показывали образование n/p перехода между слоем и подложкой и интенсивный фотоотклик в диапазоне длин волн 500-1200 нм при низких напряжениях обратного смещения (U = 1-1.5 В).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Татарстан №18-48-160011. В работе использовалось оборудование ФЦКП ФХИ КФУ.

Библиографические ссылки / References

1. Yang W., Mathews J., Williams J.S. Hyperdoping of Si by ion implantation and pulsed laser melting. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2017; 62: 103-114.
2. Luque A., Marti A. Increasing the efficiency of ideal solar cell by photon induced transitions at intermediate levels. *Phys. Rev. Lett.* 1997; 78(26): 5014-5017.
3. Damgaard S., Oron M., Petersen J.W., Petrikin Yu.V., Weyer G. Laser annealing studies on ion implanted iron in silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1980; 59(1): 63-67.
4. Zhou J., Facsko S., Lu M., Moller W. Nanopatterning of Si surfaces by normal incident ion erosion: Influence of iron incorporation on surface morphology evolution. *J. Appl. Phys.* 2005; 109: 104315(6pp).

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТИЛА (TiO_2), ИМПЛАНТИРОВАННОГО 3d- ИЛИ 4f-ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.М. Бегишев[1), 2)], И.Р. Вахитов[1)], И.В. Янилкин[1), 2)], Р.И. Хайбуллин[2)]
[1)]*Институт Физики, Казанский Федеральный Университет,*
ул. Кремлевская 16а, 420111 Казань, Россия, begishev.evg@gmail.com
[2)]*Казанский Физико-Технический Институт им. Завойского, ФИЦ КазНЦ РАН,*
ул. Сибирский Тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@kfti.knc.ru

40 кэВ ионы V^+, Cr^+, Co^+ и 20 кэВ ионы Er^+ были имплантированы в монокристаллические (001)-ориентированные пластинки диоксида титана структуры рутила (TiO_2) с дозами в диапазоне (0.2-1.5)×10^{17} ион/см^2 при повышенной температуре подложки (900 K) во время ионного облучения. Проведены расчеты глубинных профилей распределения ионов в матрице TiO_2 с учетом распыления подложки и их сравнение с экспериментальными профилями, полученными методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Представлены оптические спектры пропускания и отражения имплантированных образцов как до, так и после термического отжига на воздухе при 900 K. Рассчитанные глубинные профили распределения эрбия, практически, совпадают с экспериментальными, а профили ванадия, хрома и кобальта сильно различаются вследствие быстрой диффузии 3d-примеси вдоль структурных каналов в рутиле во время облучения. В случае кобальта, наблюдается следы примеси даже на обратной (не имплантированной стороне) пластинки TiO_2. После имплантации эрбия пластинка TiO_2 окрашивается в голубой цвет из-за высокого содержания кислородных вакансий. После высокодозной имплантации 3d-ионов образцы TiO_2 приобретают серый цвет из-за высокого содержания внедренного металла и радиационного повреждения оксидной матрицы. Последующий отжиг на воздухе восстанавливает матрицу TiO_2 и приводит к изменению цвета образцов на бесцветный (эрбий), оранжевый (ванадий или кобальт) или светло-зеленый (хром), что указывает на присутствие ионов V^{5+} , Co^{2+} или Cr^{3+} в TiO_2 матрице.

Ключевые слова: ионная имплантация; 3d- и 4f- металлы; диоксид титана; РФЭС; оптическая спектроскопия.

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RUTILE (TiO_2) HEAVILY IMPLANTED WITH 3d- or 4f- IONS OF TRANSITION METALS

E.M. Begishev[1), 2)], I.R. Vakhitov[1)], I.V. Yanilkin[1), 2)], R.I. Khaibullin[2)]
[1)]*Institute of Physics, Kazan Federal University,*
16a Kremlevskaya Str., 420111 Kazan, Russia, begishev.evg@gmail.com
[2)]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS,*
10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru

Single charged 3d-ions of V^+, Cr^+ and Co^+ with energy 40 keV or 20 keV Er^+ ions were implanted into monocrystalline (001)-face oriented plates of rutile (TiO_2) to different fluence in the range of (0.2-1.5)×10^{17} ions/cm^2 at elevated temperature (900 K) of substrate. Depth profiles of ions distribution in TiO_2 matrix were calculated taking into account the substrate sputtering and they were compared with experimental profiles obtained by using SEM and XPS measurements. The optical transmission and reflection spectra were taken in the wavelength range of 200–840 nm before and after subsequent thermal annealing of the implanted samples at T=900 K in air. The calculated profiles of erbium depth distribution practically coincide with the experimental ones, and the profiles of vanadium, chromium, and cobalt differ greatly due to the rapid diffusion of the 3d-impurity along the structural channels in rutile during irradiation. In the case of cobalt, traces of impurity are observed even on the back (not implanted side) of the TiO_2 plate. After erbium implantation, the TiO_2 plate is colored in blue tone due to the high content of oxygen vacancies in the sample. After the high-fluence implantation with 3d-ions, the TiO_2 samples become gray due to the high content of the implanted metal and the radiation damage of oxide matrix. Subsequent annealing in air restores the crystal structure of TiO_2 and causes the changes of sample's color in colorless (erbium), orange (vanadium or cobalt) or light green (chromium) tones. The observed coloration is associated with the presence of Er^{3+}, V^{5+} and Co^{2+} or Cr^{3+} ions inside TiO^2 matrix.

Keywords: ion implantation; 3d- and 4f- transition metals; titanium dioxide; SEM, XPS; optical spectroscopy.

Введение

Легированный диоксид титана (TiO_2) является актуальным объектом исследования с точки зрения его практического применения в фотокатализе, оптоэлектронике, спинтронике и индустрии низкоэнергичной памяти [1]. Ионная имплантация является одним из наиболее эффективных способов легирования поверхностного слоя, практически, любой твердотельной подложки различными химическими элементами с любой заданной концентрацией [2]. Толщина модифицированного слоя определяется как режимами ионного облучения (в основном энергией и массой внедряемого иона), так и структурой облучаемой подложки. Существенными недостатками метода ионной имплантации являются пространственно неоднородное распределение внедренной примеси по глубине (обычно, в форме Гауссовой функции распределения [2]) и высокая степень радиационного повреждения облучаемой твердотельной матрицы. Требуется высокотемпературная пост-имплантационная термическая обработка облученной матрицы для восстановления ее кристаллической структуры, а также перераспределения и активации примеси в ее объеме [2].

Целью данной работы является установление влияния имплантации ионов различных 3d- и 4f-переходных металлов (ванадия, хрома, кобальта и

эрбия), а также последующего термического отжига на модификацию структурных и оптических свойств диоксида титана со структурой рутила. Для этого были проведены расчеты и экспериментальные измерения глубинных профилей распределения имплантированных ионов, измерены оптические спектры пропускания и отражения имплантированных образцов TiO_2 как до, так и после термической обработки в атмосфере воздуха.

Эксперимент

Однозарядные ионы Co^+, V^+, Cr^+ с энергией 40 кэВ и ионы Er^+ с энергией 20 кэВ были имплантированы в (001)-ориентированные монокристаллические пластинки рутила с дозами 1.25×10^{17} ион/см^2 (кобальт), 1.5×10^{17} ион/см^2 (хром и ванадий), 2.0×10^{16} ион/см^2 (эрбий) при повышенной температуре подложки (900 K) во время ионного облучения. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Пост-имплантационный отжиг образцов был проведен в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 900 K в течение 60 мин.

Глубинные профили распределения имплантированных ионов были получены либо методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием рентгеновского элементного микроанализатора на микроскопе Zeiss Evo 50 xvp (для кобальта), либо методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным ионным травлением поверхности образцов (в случае ванадия и эрбия).

Теоретические расчеты глубинных профилей распределения примеси были проведены в рамках программы SRIM-2013 [3] с учетом распыления облучаемой подложки во время ионной имплантации. Коэффициент распыления матрицы рутила был определен путем измерения высоты ступеньки между имплантированной и необлученной частью образца на профилометре Bruker DektakXT.

Оптические спектры пропускания и отражения были измерены на спектрофотометре *Hitachi 330* в диапазоне длин волн 200-840 нм при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные профили глубинного распределения примеси Er, V и Co в матрице рутила и их сравнение с экспериментальными данными показаны на рисунках 1-3, соответственно. Хорошо видно, что рассчитанный профиль распределения для эрбия, практически, совпадают с экспериментальным (см. рис. 1). Однако это не так в случае имплантации ионов ванадия или кобальта для которых экспериментально измеренные глубинные профили существенно различаются от рассчитанных профилей распределения (рис. 2 и рис. 3). Это связано с тем, что в теоретических SRIM профилях учтены не все факторы, влияющие на распределение ионов, например, такие как быстрая диффузия ионов и наличие структурных каналов в матрице TiO_2 [1]. Ионы ванадия (или кобальта) при повышенной температуре подложки могут легко диффундируют через структурные каналы в объем облучаемой матрицы рутила, поэтому профиль при имплантации вдоль оси [001] вытягивается по глубине. Но для эрбия это не так, поскольку их размер существенно больше размеров атомов ванадия и кобальта и диффузия ионов эрбия вдоль структурного канала сильно затруднена.

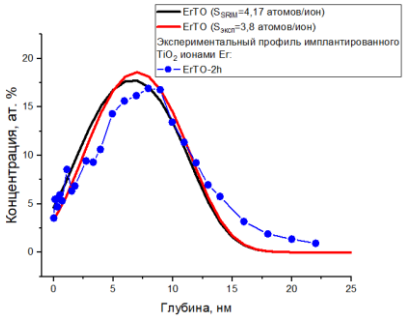


Рис. 1. Глубинные профили распределения ионов Er^+ в матрице TiO_2, либо рассчитанные при различных коэффициентах распыления *S*, либо полученные экспериментально методом РФЭС (образец ErTO-2h)

Fig. 1. Depth profiles of Er distribution in TiO_2. Here red and black lines show profiles calculated at different sputtering coefficients (*S*), and blue full circles are experimental data taken from the analysis of XPS spectra in sample ErTO-2h

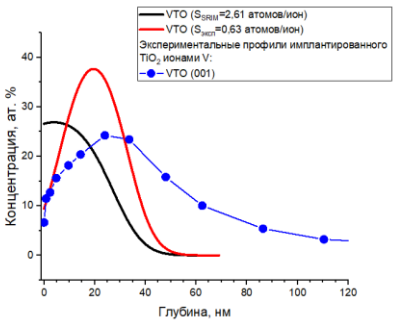


Рис. 2. Глубинные профили распределения ионов V^+ в матрице TiO_2 *либо* рассчитанные при различных коэффициентах распыления *S, либо* полученные экспериментально методом РФЭС (образец VTO(001))

Fig. 2. Depth profiles of V distribution in TiO_2. Here red and black lines show profiles calculated at different sputtering coefficients (*S*), and blue full circles are experimental data taken from the analysis of XPS spectra in sample VTO(001)

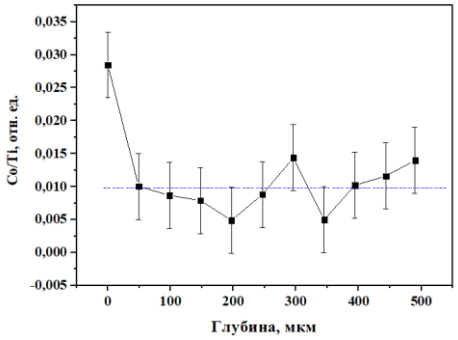


Рис. 3. Глубинный профиль распределения ионов Co^+ в TiO_2, полученный путем элементного микроанализа поперечного среза образца

Fig. 3. Depth profile of Co ion distribution in TiO_2 obtained by using SEM elemental microanalysis of cross section of the implanted sample

На экспериментально измеренном профиле распределения кобальта (рис. 3) видно, что имплантированные ионы (или атомы) кобальта способны диффундировать вдоль канала настолько глубоко, что выходят на обратную (не имплантированную) сторону пластинки.

После имплантации монокристаллические пластинки рутила приобретают синий (эрбий) или серый цвет (V, Cr и Co), что связано как с радиационным повреждением кристаллической структуры рутила [4], так и с высоким содержанием внедренного металла в оксидной матрице в случае имплантации 3d-ионов. Это факт подтверждается оптическими спектрами пропускания исходного и имплантированных различными ионами образцов рутила до отжига, показанными на рисунке 4. Видно, что коэффициент пропускания в имплантированных пластинках значительно меньше, чем в исходном рутиле. Заметим, что длинный спад интенсивности прошедшего света при изменении длины волны от 430 нм до инфракрасной области придает синий оттенок образцам, имплантированных эрбием или ванадием, за счет высокого содержания в них точечных дефектов - кислородных вакансий [1, 4].

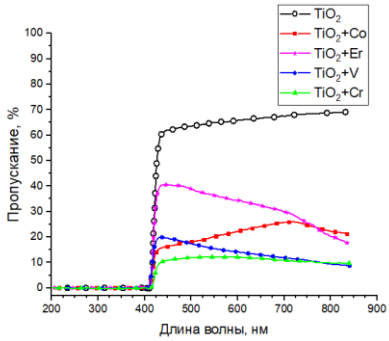


Рис. 4. Спектры пропускания исходной и имплантированных ионами Co^+, Er^+, V^+, Cr^+ пластинок рутила

Fig. 4. Transmission spectra of virgin rutile as well the TiO_2 plates implanted with Co^+, Er^+, V^+ or Cr^+ ions

После высокотемпературного отжига имплантированных образцах на воздухе при 900 К (рис. 5) коэффициента пропускания возрастает, что свидетельствует о частичном (ванадий или кобальт) или полном (эрбий или хром) восстановлении структуры и стехиометрического содержания кислорода в этих образцах при заданных нами режимах термической обработки. В частности, спектр имплантированного ионами Cr^+ и затем последовательно отожженного образца, практически, совпадает со спектром исходной пластинки рутила за исключением голубой области света. Это приводит к тому, что образцы, имплантированные хромом, окрашиваются в светло-зеленые тона после термического отжига. С другой стороны, пластинка рутила, имплантированная ионами V^+ и затем отожженная, имеет существенно меньший коэффициент пропускания в голубом и зеленой диапазонах длин волн, чем исходный образец. Это приводит к окрашиванию их в оранжевые тона и свидетельствует о неполном восстановлении кристаллической структуры. Мы считаем, что для данного образца не хватило времени отжига из-за высокого содержания в нем кислородных вакансий.

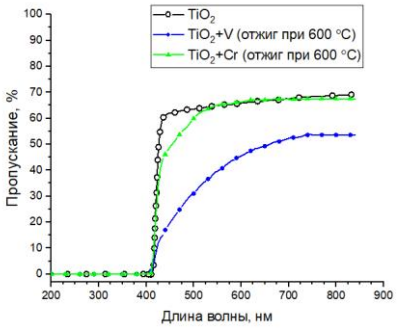


Рис. 5. Спектры пропускания исходной и имплантированных ионами V^+ или Cr^+ пластинок рутила после термического отжига в атмосфере воздуха при 900 К в течение 60 мин

Fig. 5. Transmission spectra of virgin rutile as well the TiO_2 plates implanted with V^+ or Cr^+ ions after thermal annealing in air at 900 K for 60 min

На рисунках 6 и 7 показаны оптические спектры отражения как исходной пластинки рутила, так и подобных пластин, имплантированных различными ионами переходных металлов. Регистрация спектров проводилась как с имплантированной, так и обратной стороны пластинок. Видно, что коэффициент отражения всех имплантированных образцов меньше, чем в исходной пластинке. Также у имплантированных пластинок в спектрах отражении при регистрации с передней имплантированной стороны не наблюдается скачок на длине волны 413 нм, связанный с краем оптического пропускания. Это подтверждает факт об радиационном повреждение поверхностного имплантированного слоя диоксида титана. Кроме того, для имплантированных образцов спектры отражения при регистрации с передней и обратной стороны существенно различаются по конфигурации. У исходных пластинок в ультрафиолетовой области наблюдаются пики в отражении. У имплантированных образцов эти пики видны только при отражении с обратной стороны. Это означает, что имплантированная поверхность (зонная электронная структура) модифицировалась после внедрения ионов переходной группы металлов.

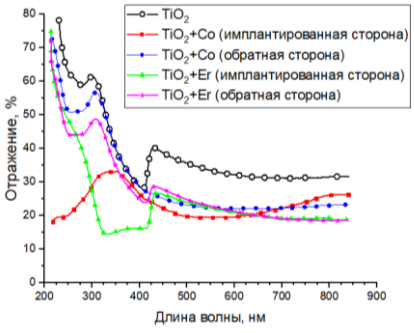


Рис. 6. Спектры отражения исходной пластинки рутила и подобных ей пластин, имплантированных ионами Co^+ или Er^+. Спектры регистрировались как с передней (имплантированной), так и с обратной (не имплантированной) стороны пластин

Fig. 6. The reflection spectra of virgin rutile plate and similar plates implanted with Co^+ or Er^+ ions. Spectra were recorded from either front (the implanted) or back (non-implanted) sides of the plate

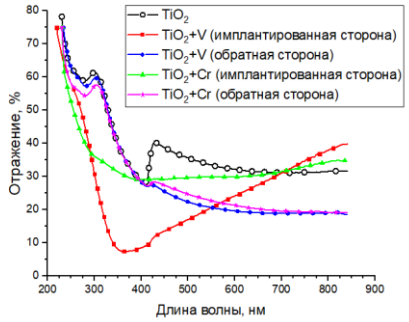


Рис. 7. Спектры отражения исходной и имплантированных ионами V^+ или Cr^+ пластинок рутила при регистрации как с передней, так и обратной стороны пластин

Fig. 7. The reflection spectra of the virgin and V^+- or Cr^+ implanted plates of rutile

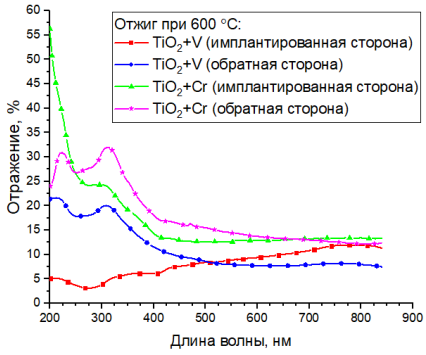


Рис. 8. Спектры отражения имплантированных ионами V^+ или Cr^+ пластинок рутила после термического отжига

Fig. 8. The reflection spectra of the original and implanted with ions V^+, Cr^+ plates of rutile after annealing

На рис. 8 показаны оптические спектры отражения пластинок рутила, имплантированных ионами хрома или ванадия, после термического отжига. На данных спектрах с имплантированной стороны видны пики отражения в ультрафиолетовой области спектра, что свидетельствует о частичном восстановлении кристаллической и модификации зонной структуры в легированных образцах.

Заключение

Монокристаллические пластинки рутила с (001) ориентацией поверхности были имплантированы ионами Co^+, V^+, Cr^+ и Er^+. Исследованы структурные и оптические свойства данных образцов. Было выявлено, что эрбий плохо диффундирует в кристаллическую структуру диоксида титана. Напротив, ионы ванадия и кобальта легко проникают в матрицу TiO_2 вдоль структурных каналов, что следует из анализа их глубинных профилей распределения.

В результате имплантации ионов оптическая прозрачность пластинок TiO_2 существенно снижается. Образцы приобретают серый цвет из-за радиационного повреждения матрицы и высокого содержания металла в облученном слое. Спектры отражения, регистрируемые с обратной стороны, подтверждают радиационные нарушения кристаллической структуры рутила (отсутствие ступеньки на краю оптического пропускания).

После термического отжига прозрачность пластинок TiO_2 восстанавливается, практически, к исходному значению и образцы приобретают оранжевую (ванадий или кобальт) или светло-зеленую (хром) окраску. Окраска образцов указывает на наличие ионов V^{5+} и Co^{2+}(желтый) или Cr^{3+} (зеленый) в кристаллической структуре рутила, что подтверждается анализом РФЭС спектров.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 5 "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов".

Библиографические ссылки

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. Москва: Наука; 1983. 386 с.
3. Ziegler J. F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM). New York: Pergamon Press; 1985. 429 p.
4. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press; 1994. 280 p.

References

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
2. Rissel Kh., Ruge I. Ionnaya implantatsiya [Ion implantation]. Moscow: Nauka; 1983. 386 p. (In Russian).
3. Ziegler J. F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM). New York: Pergamon Press; 1985. 429 p.
4. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press; 1994. 280 p.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ БОМБАРДИРУЮЩИМИ ИОНАМИ НА ЕЕ ТВЕРДОСТЬ И ГЛУБИНУ АЗОТИРОВАНИЯ

В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, И.С. Домнич, Н.С. Ломино, С.В. Худяков
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина

В работе исследованы особенности азотирования стали 25Х1МФ в условиях разряда в азотной плазме. При этом предварительный нагрев образцов мог осуществляться как с использованием ионной бомбардировки, так и без ее непосредственного воздействия на нагреваемую поверхность. Образцы, подвергнутые ионной бомбардировке, имеют очищенную от возможных загрязнений и развитую поверхность, способствующую диффузии азота вглубь металла при азотировании. Однако в эксперименте наблюдаются различия по глубине азотирования при нагреве ионами с различным энергосодержанием (например, ионами Ti или Mo). Эти различия связаны с особенностями распылительных процессов, происходящих на поверхности образцов при ионной бомбардировке. Образование нитридных соединений в поверхностном слое может служить барьером, замедляющим проникновение азота в металл, и при бомбардировке ионами титана этот эффект наиболее заметен.

Ключевые слова: ионная бомбардировка; ионы титана и молибдена; сталь; распыленная поверхность; диффузия N.

INFLUENCE OF TREATMENT STEEL SURFACES BY IONS-BOMBARDING ON ITS HARDNESS AND NITRIDING DEPTH

V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, I.S. Domnich, N.S. Lomino, S.V. Khudyakov
National Science Center "Kharkov Institute of Physics & Technology" NSC KIPT
1 Academy Str., 61108 Kharkov, Ukraine

The features of nitriding st. 25CrMoVa under discharge's conditions in nitride plasma were investigated. In this case, preheating of the samples could be carried out both with the use of ion bombardment and without its direct impact on the heated surface. Samples subjected to ion bombardment have a surface free of mixtures and a developed surface that promotes diffusion of nitrogen into the metal during nitriding. However, in the experiment there are differences in the nitriding depth during heating with ions of different energy (Ti or Mo). These differences are associated with the features of the sputtering processes on the surface of samples during ion bombardment. The formation of nitride compounds in the surface layer can serve as a barrier slowing down the penetration of nitrogen into metal, and during bombarding with titanium ions, this effect is most noticeable.

Keywods: ion bombardment; titanium and molybdenum ions; steel; sputtered surface; diffusion of nitrogen.

Введение

При вакуумно-дуговой обработке модифицируемых поверхностей для их нагрева до температуры, необходимой по технологии, обычно используют бомбардировку ионами металлов, входящими в состав материалов катодов. На обрабатываемую поверхность подают высокий (~1 кВ) потенциал от внешнего источника напряжения, и поверхность детали (или образца) при этом подвергается нагреву и распылению. Время, затрачиваемое на эту стадию, зависит от массы детали, поэтому и степень распыления ее поверхности определяется этим временем. Другой важный параметр этого процесса связан с сортом бомбардирующих ионов (их средним зарядом и массой), осуществляющих бомбардировку. В данном эксперименте использованы вакуумно-дуговые источники плазмы с катодами из молибдена (марка МЧВП) или титана (марка ВТ1-0), т.е. бомбардирующими ионами являлись ионы Ti или Mo.

Для того чтобы условия нагрева и распыления экспериментальных образцов соответствовали аналогичным условиям для реальной массивной детали, нами использована массивная болванка, имитирующая обрабатываемую деталь, с посадочными гнездами для размещения образцов. При этом поверхности образцов, расположенных в этих гнездах, находились заподлицо с поверхностью болванки, и эти образцы были с ней в удовлетворительном тепловом контакте. В качестве материала образцов нами применена жаропрочная релаксационностойкая сталь 25Х1МФ, которая, в частности, используется для изготовления деталей паровых турбин. Размер образцов был 20x10x6 мм, и они имели отверстие для крепления и прижима к корпусу болванки.

Температура образцов в процессе их нагрева контролировалась с помощью инфракрасного пирометра МХ-4 с выводом теплового излучения через смотровые окна из германия или селенида цинка. В процессе выхода на заданный в эксперименте уровень температуры образцов применяли технологию их нагрева, позволявшую выравнивать более высокую температуру бомбардируемых поверхностей с температурой сердцевины болванки. Такая процедура позволяла не допускать излишнего перегрева поверхности образцов.

После достижения на образцах температуры, необходимой для проведения стадии ионного азотирования данной марки стали, в вакуумной камере зажигался двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд в атмосфере рабочего газа азота [1]. Параметры азотирования следующие: напряжение – 600 В, плотность ионного тока на образцы – до 10 мА/см^2, время азотирования – до 40 мин.

Результаты и их обсуждение

Известно, что бомбардировка поверхности образцов ионами с различным энергосодержанием приводит к образованию поверхностного рельефа различной степени развитости, и для бомбардирующих ионов Ti и Mo такие различия в формировании рельефа заметны даже визуально [2]. Надо отметить, что эти процессы – распыление поверхности металла и нагрев ее - в случае использования ионов молибдена более эффективны, чем при использовании в этих целях ионов титана. Это обусловлено и более высокой начальной энергией ионов Mo, вылетающих с поверхности эродирующего катода- (149 эВ против 59 эВ для Ti) и более высокой энергией, набранной ими в дебаевском слое вблизи обрабатываемой поверхности за счет большей величины средней зарядности ионов молибдена по сравнению с ионами титана (3.07 против 2.03) [3].

Для того чтобы выяснить роль состояния поверхности на характер процесса азотирования, был проведен эксперимент по сравнению нагрева образца до необходимой температуры как с помощью ионной бомбардировки, так и не подвергая образец непосредственным воздействием ею. В этом случае поверхность образца, закрепленного в толще массивной болванки, экранировалась от попадания ионов с помощью подвижной заслонки, а нагрев образца осуществлялся через тепловой контакт с телом болванки, нагреваемой ионной бомбардировкой. (Во время проведения процесса азотирования заслонка убиралась.) Таким образом, модифицируемая поверхность образца не подвергалась ионному распылению и находилась в состоянии исходной полировки.

С помощью электронного микроскопа были получены фотографии поверхностей, нагреваемых за экраном, а также облученных ускоренными ионами металлов. На рис. 1 приведены соответствующие фотографии. Предельная температура образцов при нагреве разными способами не превышала 580°C.

Как видно из этого рисунка, поверхность образца, нагреваемого через тепловой контакт с телом болванки, сохраняет структуру исходной обработки, которая исчезает при ее обработке ионами. При этом наблюдается эффект более высокой распылительной способности ионов Mo по сравнению с ионами Ti. В целом распыление ионами металлов приводит к образованию ячеистых поверхностных структур с характерными размерами ячеек порядка нескольких мкм, и это коррелирует с размерами зерен металла. Кроме этого, на этих фотографиях отчетливо видны новообразования в виде ямок, размеры которых ~ 0.1 мкм при титановой обработке и ~ 0.2 мкм – при молибденовой. Число ямок на единице площади при этом не зависит от вида бомбардирующих ионов и достигает ~200 на площади 1 мкм^2.

В работе [4] было показано, что при бомбардировке поверхности ионным пучком наблюдается более сильное распыление мест выхода дислокаций на поверхность и образуются так называемые зародышевые ямки травления. Их образование связано с упругими напряжениями в материале, существующими вокруг дислокаций, поскольку сжа-

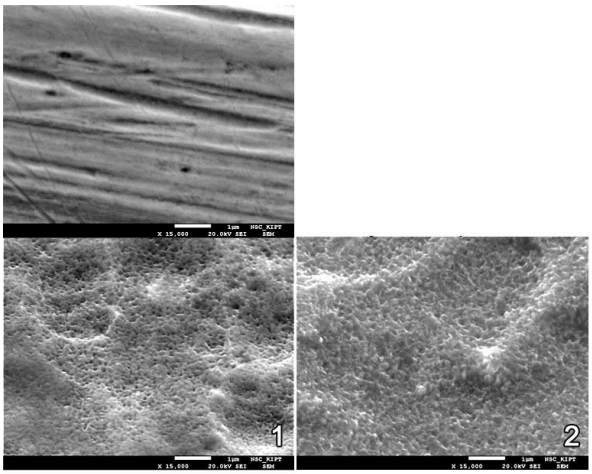


Рис. 1 Сравнительные фотографии поверхностей образцов стали, нагретых разными способами (вверху - за заслонкой, внизу - бомбардировкой ионами Ti (1) и Mo (2)). (Увеличение x15000)

Fig. 1. Comparative photographs of the steel surface of various heated products (up - behind the flap, down - by bombarding with Ti (1) and Mo (2) ions). (Zooming in x15000)

тие, возникающее в месте выхода дислокаций, способствует увеличению скорости распыления. С другой стороны, коэффициент распыления стенок ямки больше, чем плоской поверхности. Максимальное значение коэффициента распыления достигается при углах падения иона на поверхность 70-80º, и в результате ямка растет за счет более интенсивного распыления ее стенок. Таким образом, вследствие указанной зависимости коэффициента распыления от угла падения ионов мелкомасштабная пространственная неоднородность на поверхности облучаемого материала может приводить к развитию достаточно крупных (~ долей мкм) деталей рельефа.

На рис. 2 представлены фотографии изломов образцов, поверхность которых при нагреве была обработана ионами титана (1) и молибдена (2). Эти фотографии иллюстрируют состояние структур стали по глубине от поверхности. Под влиянием ионной обработки в зоне под облучаемой поверхностью образцов наблюдаются изменения, связанные с укрупнением структурных единиц. Видно, что процессы структурной реструктуризации в случае бомбардировки поверхности ионами Mo осуществляются на большие глубины, чем при бомбардировке ионами Ti.

В поверхностном слое образца, распыляемом ионами титана или молибдена, происходят процессы, известные как ионное перемешивание. При этом часть бомбардирующих ионов может быть замурованной в этом слое. С помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JSM 7001F были исследовано относительное содержание таких ионов, участвующих в бомбардировке. На рис. 3 представлены результаты исследования массового состава поверхности образцов из ст. 25Х1МФ, отнесенные только к наличию на ней атомов титана или молибдена.

Необходимо отметить, что исходная сталь не содержит титана, но содержит Mo в пределах 0.25

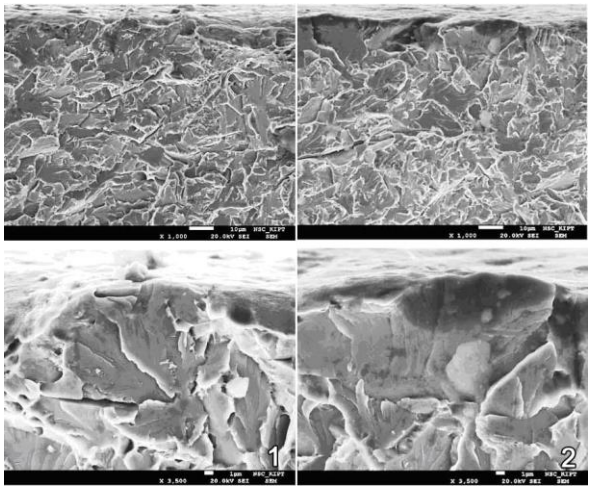


Рис. 2. Фотографии поперечных изломов образцов, поверхность которых обработана ионами титана (1) и молибдена (2). (Верхний ряд увеличение x1000, нижний ряд - x3500)

Fig. 2. Photographs of transverse fractures of samples with surfaces treated with titanium (1) and molybdenum (2) ions. (The top row zooming in x1000, the bottom row - x3500

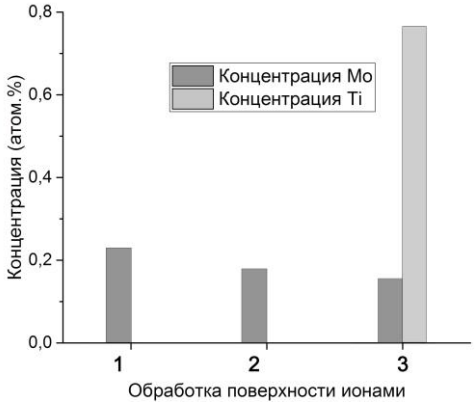


Рис. 3. Относительное содержание атомов Mo и Ti в поверхностном слое образцов стали после ионной бомбардировки (1 – без обработки, 2 – обработка ионами Mo, 3 - обработка ионами Ti)

Fig. 3. The relative content of Mo and Ti atoms in the surface layer of steel after ion bombardment (1 - without treatment, 2 - treatment with Mo ions, 3 - treatment with Ti ions.)

ат.%. Как видно из этого рисунка, содержание молибдена в стали после ее бомбардировки ионами Mo практически не изменилось, но при бомбардировке ионами Ti на поверхности образца отмечено заметное количество титана (до 0.8 ат.%.)

Дифрактометрические исследования образцов до и после их азотирования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в кобальтовом Co-K_α излучении с применением Fe селективно поглощающего фильтра. Дифрагированное излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Для исследований были взяты следующие образцы стали 25Х1МФ:

1 - после ионной бомбардировки Mo;

2 - после ионной бомбардировки Mo + азотирование;

3 - после ионной бомбардировки Ti;

4 - после ионной бомбардировки Ti + азотирование.

Качественный фазовый анализ образцов проводился по международной базе данных кристаллических соединений ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ и определение параметров решетки фаз проводилось по методу Ритвельда, и результаты сведены в таб. 1.

Таб. 1. Фазовый состав исследуемых образцов

Tab. 1. Phase composition of the samples

Процесс	Фаза	Весовое содержание, %wt	Параметры решетки, Å
Термич. азотирован.	Fe-α	45.1	a = 2.8706
	Fe_3N	7.5	a = 4.658; c = 4.366
	Fe_4N	47.4	a = 3.803
Mo + азотирован.	Fe-α	47.8	a = 2.8711
	Fe_3N	10.0	a = 4.661; c = 4.366
	Fe_4N	42.2	a = 3.802
Ti + азотирован.	Fe-α	47.9	a = 2.8680
	Fe_3N	31.9	a = 4.635; c = 4.355
	Fe_4N	20.2	a = 3.790

Из результатов рентгеноструктурного анализа образцов стали, нагретых для проведения процесса азотирования с помощью разных процессов, можно сделать следующие выводы. В исследуемых под поверхностью образцов зонах наряду с фазой α-Fe обнаружены в заметных количественных пропорциях нитридные фазы Fe_3N и Fe_4N. При этом процентные соотношения этих фаз в случае термического нагрева и нагрева, осуществляемого с помощью ионов Mo, практически не отличаются. Однако при использовании для нагрева ионов Mo наблюдается инверсия весовых содержаний фаз от низших Fe_3N к высшим Fe_4N нитридов.

С помощью микрозондовой диагностики после проведения стадии азотирования исследовалось содержание азота в проазотированных образцах со стороны их поверхности. Такие результаты, представленные на рис. 4, получены как при бомбардировке поверхности образцов ионами Ti, так и Mo.

Из этого рисунка следует, что в поверхностном слое, обработанном ионами Ti, содержание азота выше, чем в слое при обработке ионами Mo. Можно предположить, что титановая пленка, образованная на поверхности нагреваемого ионами Ti образца, на стадии азотирования модифицируется до образования нитридных соединений. В самом деле, титан является очень активным к соединению с азотом, и на поверхности быстро образуется сплошной нитридный слой, который представляет собой барьер для диффузии азота вглубь метала [5]. Подтверждением этому может служить факт, что после азотирования поверхность такого образца принимает окрас близкий к окрасу соединений TiN_x.

С помощью наноиндентора на поперечных шлифах образцов были получены распределения твердости по глубине от поверхности. На рис. 5 представлены эти результаты для трех образцов,

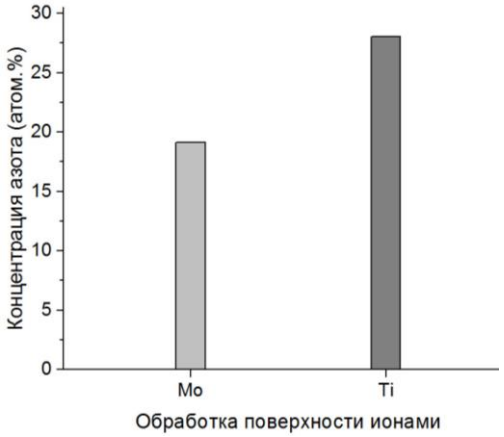


Рис. 4. Относительное содержание азота в приповерхностном слое стальных образцов, обработанных различными ионами

Fig. 4. The relative nitrogen content in the surface layer of steel samples treated with various ions

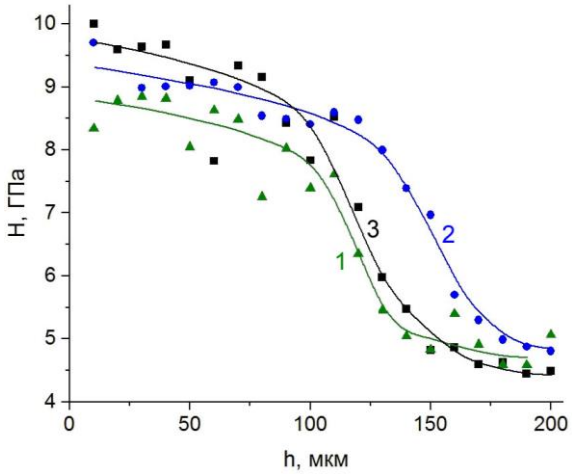


Рис. 5. Распределение твердости по глубине от поверхности проазотированных образцов (1 – бомбардировка ионами Ti, 2 – ионами Mo, 3 - нагрев с заслонкой)

Fig. 5 Distribution of hardness in depth from the surface of nitrated samples (1 - bombardment with Ti ions, 2 - with Mo ions, 3 - heating with flap)

проазотированных в одинаковых условиях, но при разных условиях предварительного нагрева. Температура, при которой стартовал процесс азотирования, для всех трех образцов была одинаковой и составляла ~580ºС.

Как показано в работе [2], поведение кривых твердости в зависимости от глубины азотирования коррелирует с ходом кривых, демонстрирующих содержание внедренного азота в металл. Из этого рисунка следует, что профили твердости до глубин ~100 мкм для всех трех кривых находятся в пределах значения H = (9 ± 0.5) ГПа. Однако бомбардировка ионами Mo (кривая 3) приводит к большей глубине азотирования.

Известно, что ионная бомбардировка модифицируемых поверхностей, традиционно используемая в различных вакуумно-дуговых технологиях, обладает преимуществами по сравнению с другими методами подготовки этих поверхностей в отношении их очистки от нежелательных загрязнений. В случае комбинированной обработки (азотирование + упрочняющее покрытие) осаждение покрытия на такую поверхность приводит к высоким адгезионным показателям и улучшению ряда служебных характеристик по сравнению с модифицированием не распыленной ионами поверхности [6]. Как следует из фотографий, приведенных на рис. 1, поверхности металла после бомбардировки ионами Mo и Ti, очищены и таким образом подготовлены к этапу азотирования существенно лучше, чем поверхность металла, нагреваемого без непосредственного взаимодействия с ионными потоками металлов. Тем не менее, при азотировании преимущество в глубине проникновения азота в металл принадлежит нагреву с бомбардировкой ионами Mo. Присутствие титана в поверхностном слое стали, облученной ионами Ti, формирует своеобразный барьер, замедляющий диффузию азота вглубь металла.

Заключение

Нагрев образцов до необходимой для проведения процесса азотирования температуры в зависимости от способа применяемого нагрева может оказывать существенное влияние на глубину азотирования. Использование в этих целях ионной бомбардировки позволяет получить хорошо очищенную и развитую поверхность для обеспечения диффузии азота вглубь металла. В работе исследована специфика титановой бомбардировки поверхности стальных образцов, связанная с образованием поверхностного барьерного слоя на основе нитрида TiN_x, который в процессе азотирования замедляет проникновение азота вглубь металла. Вследствие более высокой распыляющей способности бомбардируемой поверхности для ионов Mo формирования такого барьера не происходит, и в этом случае глубина азотирования выше на 30%.

Библиографические ссылки

1. Саблев Л.П., Ломино Н.С., Ступак Р.И., Андреев А.А., Чикрыжов А.М. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд: характеристики и методы создания. Сборник докладов 6-ой международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков: ННЦ ХФТИ; 2005; 2: 159-169
2. Белоус В.А, Заднепровский Ю.А., Домнич И.С., Ломино Н.С., Бевз Т.И. Влияние ионной бомбардировки на процессы азотирования при комплексной модификации поверхности стали. *East European Journal of Physics.* ХНУ. 2018; 4: 98-102.
3. Andre Anders. Catodic Arcs, 2008; 514 p.
4. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. Ионное травление выходов дислокаций на поверхность. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 1997; 10: 50-54.
5. Каплун В., Машовець Н., Яковлєв В. Підвищення трибологічних властивостей титану і його сплавів низькотемпературним азотуванням у тліючому розряді. *Машинознавство.* 2010; 7(157): 43–47.
6. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Ищенко М.Г., Ищенко Г.И., Н.С. Ломино. Использование комплексной ионно-плазменной обработки рабочих поверхностей шарнирных соединений для повышения их эксплуатационного ресурса. ВИТТ-2017: Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом». (2017), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ, 2017. 367-370.

References

1. Sablev L.P., Lomino N.S., Stupak R.I., Andreev A.A., Chikryzhov A.M., in: OTTOM-6, Materialy 6-oy mezhdunarodnoy konferentsii «Oborudovanie i tekhnologii termicheskoy obrabotki metallov i splavov». [Materials of the 6th International Conference on the Equipment and Technologies for Heat Treatment of Metals and Alloys]. Kharkov: NSC KIPT; 2005; 2: 159-169. (in Russia).
2. Belous V.A., Zadneprovskiy Yu.A., Lomino N.S., Domnich I.S., Bevs T.I. Vliyanie ionnoy bombardirovki na protsessy azotirovaniya pri kompleksnoy modifikatsii poverkhnosti stali. [Influence of ionic bombardment on the processes of nitriding during complex modification of steel surface]. *«East European Journal of Physics».* ХНУ. 2018; 4: 98-102. (in Russia).
3. Andre Anders. Catodic Arcs, 2008; 514 p.
4. Martynenko Yu.V., Moskovkin P.G. Ionnoe travlenie vykhodov dislokatsiy na poverkhnost'. [Ion etching of dislocation exits to the surface]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya.* 1997; 10: 50-54.
5. Kaplun V., Mashovets' N., Yakovlev V. Pidvishchennya tribologichnikh vlastivostey titanu i yogo splaviv niz'kotemperaturnim azotuvannyam u tliyuchomu rozryadi. [Increase tribological properties of titanium and its alloys by low-temperature nitriding in glow discharge]. *Mashinoznavstvo.* 2010; 7(157): 43–47. (in Ukraine).
6. Belous B.A., Zadneprovskiy Yu.A., Ishchenko M.G., Ishchenko G.I., Lomino N.S. Ispol'zovanie kompleksnoy ionno-plazmennoy obrabotki rabochikh poverkhnostey sharnirnykh soedineniy dlya povysheniya ikh ekspluatatsionnogo resursa. [Increase operational resource hinged joints by use of complex ionic-plasma treatment]. VITT-2017: Materialy 12-y Mezhdunarodnoy konferentsii «Vzaimodeystvie izlucheniya s tverdym telom». (2017), g. Minsk. Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU, 2017. 367-370. (in Russia).

МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Н.Е. Анашкина
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН
Крюковский туп. 4, ИПКОН РАН, 111020 Москва, Россия,
bunin_i@mail.ru, for_nataliya@list.ru

Методами РФЭС, ИКФС, адсорбции индикаторов Гаммета, электрофоретического рассеяния света (ζ-потенциал), АСМ (метод зонда Кельвина) и микротвердометрии изучали механизм модифицирования структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и технологических свойств кальцийсодержащих минералов (шеелита, флюорита и кальцита) при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов. В результате электроимпульсной обработки ($t_{treat.}$~ 30 с, $N_{imp.}$~ 3×10^3) происходило изменение донорно-акцепторных свойств поверхности минералов – повышение акцепторных свойств поверхности кальцита и шеелита и усиление электронно-донорной способности флюорита. Импульсные энергетические воздействия вызывали образование структурных дефектов, разупрочнение поверхности (снижение микротвердости на 50 – 67 %), направленное изменение электрических свойств минералов, а также способствовали повышению их флотационной активности в целом на 5 – 12 %.

Ключевые слова: минералы кальция; мощные наносекундные импульсы; микротвердость; гидрофобность; флотация.

MODIFICATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CALCIUM-CONTAINING MINERALS UNDER EXPOSURE TO HIGH-VOLTAGE NANOSECOND PULSES

I.Zh. Bunin, M.V. Ryazantseva, N.E. Anashkina
Mel'nikov Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of the Russian Academy of Science, 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia,
bunin_i@mail.ru, for_nataliya@list.ru

To demonstrate the effectiveness of applying pulsed energy impacts in the processing of refractory tungsten (tungsten molybdenum, scheelite quartz) ores, the composition change mechanism was examined of the structural chemical, mechanical (microhardness), electrical, physicochemical, and process (flotation) properties of calcium minerals (scheelite, fluorite, and calcite) when exposed to high-power (high-voltage) nanosecond electromagnetic pulses (HPEMP). To this end, Infrared Fourier spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning Probe microscopy, methods based on Hammett indicator adsorption from aqueous media, electrophoretic light scattering (zeta potential), microhardness, contact angle measurements, and other methods were applied. The acceptor properties of calcite and scheelite surfaces grow and the electron donor ability of fluorite increases as a result of pulsed electric field processing ($t_{treat.}$~ 30 s, $N_{imp.}$~ 3×10^3). The nonthermal effects of HPEMP caused a change in the concentration (content) of structural defects, softening of the surface (a relative change (decrease) in the microhardness of the minerals by 50 – 67%), directional changes in the electrical properties and hydrophobicity of the surface, as well as an increase in the flotation activity of calcium minerals. We established an efficient mode of preliminary electromagnetic pulse processing (t_{treat} = 30–50 s) for the monomineral flotation of Ca-bearing minerals, and conditions of reagent flotation optimized for the extraction of scheelite that ensure an 8% increase calcite, a 6% increase in the extraction of fluorite, and a 10–12% increase in the extraction of scheelite.

Keywords: calcium minerals; high-power nanosecond pulses; microhardness; hydrophobicity; flotation ability.

Введение

В России и мире интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) комбинированные методы физико-химических, электрохимических и импульсных энергетических воздействий на геоматериалы сложного вещественного состава и водные суспензии для повышения эффективности процессов дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов цветных, редких и благородных металлов, извлечения полезных компонентов, усиления контрастности структурно-химических и технологических свойств труднообогатимого минерального сырья.

Актуальной задачей в процессах переработки шеелитовых (молибдено-шеелитовых) руд является разработка методов повышения качества шеелитовых концентратов с содержанием WO_3 до 50 – 80%. Основными минералами, затрудняющими процесс получения кондиционных шеелитовых концентратов из обогащаемых руд, являются кальцит и апатит, что обусловлено близостью их флотационных свойств с шеелитом.

В докладе представлены результаты исследований механизма влияния нетеплового воздействия мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [1]) на функционально-химический состав поверхности, микротвердость, электрические и технологические (флотационные) свойства кальцийсодержащих минералов (кальцита, шеелита и флюорита).

Методика эксперимента

Исследование структурно-химических, электрических, механических и технологических (флотационных) свойств кальцийсодержащих минералов проводили на мономинеральных фракциях и ан-

шлифах шеелита, флюорита и кальцита Тырныаузского месторождения (Россия). Содержание химических элементов в минеральных пробах (без минорных примесей) представлено в таблице 1 (ИСП-ОЭС, оптический эмиссионный спектрометр ICPE-9000 и РФА, рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ADVANT'X, Thermo Scientific).

Таблица 1. Химический состав минералов, мас. %

Table 1. The chemical composition of minerals, wt. %

Минерал	Ca	W	F	Si	Fe	Al
$CaCO_3$	40.68	н/о	0.85	0.11	0.10	0.05
$CaWO_4$	57.11	14.08	0.29	0.52	0.42	0.43
CaF_2	53.50	н/о	39.58	0.15	0.01	0.15

Обработку измельченных минеральных проб и аншлифов наносекундными МЭМИ проводили на воздухе при стандартных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: тип генерируемых импульсов – видеоимпульсы; форма импульса – биполярный, амплитуда выходных импульсов ~25 кВ, напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке (0.5-1)×10^7 В/м, длительность переднего фронта импульса 2-5 нс, длительность импульса – 4 – 10 нс, энергия в импульсе ~0.1 Дж, частота повторения импульсов ~100 Гц. Перед электроимпульсной обработкой пробы концентрата увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1, затем образцы подвергали воздействию МЭМИ. Диапазон изменения времени электроимпульсного воздействия $t_{treat.}$~ 10-150 с (доза электромагнитного импульсного излучения – число импульсов $N_{imp.}$= 10^3-1.5×10^4).

Для анализа химического (фазового) состава поверхности частиц кальцийсодержащих минералов использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_α) и ИК-фурье-спектроскопии (ИКФС, ИК-спектрометр IRAffinity-1 Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000).

Для анализа кислотно-основных центров (функционально-химического состава) поверхности минералов использовали метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред (методика спектрофотометрических измерений оптической плотности стандартных водных растворов кислотно-основных индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их оптического поглощения; спектрофотометр Shimadzu UV-1700).

Морфологические и структурно-химические свойства поверхности минералов изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ – РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP – EDX Oxford INCA Energy 350) и атомно-силовой микроскопии (АСМ, микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, Зеленоград).

Электрокинетический потенциал (ζ-потенциал) минеральных частиц размером менее 10 мкм до и после обработки МЭМИ изучали методом динамического (электрофоретического) рассеяния света с использованием универсальной системы Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments); измерения проводили в водной среде при pH 10.5. Изменение величины электростатического потенциала поверхности (V) образцов кальцийсодержащих минералов относительно потенциала зонда в результате воздействия МЭМИ исследовали методом кельвин-зондовой силовой микроскопии (KPFM). Измерения потенциала проводили на воздухе при стандартных условиях с использованием кремниевых АСМ-кантилеверов серии NSG10/TiN с проводящим покрытием из TiN со стороны иглы.

Микротвердость минеральных аншлифов размером 10×10×4.5 мм до и после электромагнитной импульсной обработки определяли по методу Виккерса (HV, МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1 : 2005) на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор 100 г и время нагружения 10 – 15 с.

Измерение краевого угла смачивания исходной и измененной электроимпульсной обработкой поверхности минеральных аншлифов кальцита проводили методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли с использованием микроскопа, оснащенного цифровой камерой Moticam 2300 с программным обеспечением (Motic Image Plus 2.0 ML) для ввода и обработки изображений. Каплю дистиллированной воды диаметром ~2 – 3 мм помещали на поверхность образца и выдерживали при стандартных условиях в течение 40 с до момента фиксации профиля капли. Для определения углов смачивания использовали программу для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA.

Реагентный режим флотации минералов с размером частиц – 80 + 50 мкм (навески 1 г, pH 10, время контакта минерала с водой 1 мин, с жидким стеклом (100 г/т) 3 мин, с олеатом натрия (300 г/т) 3 мин, время флотации 1,5 мин) подбирался таким образом, чтобы при флотации шеелита в исходном состоянии (без обработки МЭМИ) получить максимально возможное извлечение минерала.

Экспериментальные результаты

Методом ИК-фурье-спектроскопии (режим диффузного отражения) установлено, что в результате электроимпульсной обработки образцов кальцита (диапазон изменения времени обработки $t_{treat.}$ от 10 до 100 с) происходило последовательное снижение интегральной интенсивности полосы поглощения при 1400 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям иона CO_3^{2-} в структуре минерала. При воздействии МЭМИ на образцы шеелита наблюдалось резкое увеличение площади дублета 775 + 818 $см^{-1}$, относящегося к валентным колебаниям связи W – O анионного комплекса WO_4^{2-}.

Для флюорита детальный анализ эволюции линий кислорода и фтора (O 1*s* и F 1*s*) на РФЭС спектрах показал, что в результате электроимпульсной обработки минерала в течение 10 с происходило гидроксилирование (O 1*s*-линия кислорода, $E_{св.}$(*BE*)=531.7 эВ) поверхности минеральных частиц за счет адсорбции на активных центрах поверхности продуктов радиолитического разложения физически сорбированной воды ($E_{св.}$=533.13 эВ). Концентрация атомов кислорода, связанных с поверхностной водой, снижалась с 17.3 до 10.3 ат. %, а концентрация кислорода, связанного с гидроксильными группировками, возрастала с 12.1 до

14.1 ат. %. Разложение на индивидуальные составляющие фотоэлектронной линии фтора F 1*s* показало, что воздействие МЭМИ ($t_{treat.}$=10 с) вызывало увеличение поверхностной концентрации интерстициального фтора F_i^- с 5.36 до 8.12 %. При увеличении времени обработки до $t_{treat.}$= 30, 50 и 100 с атомная концентрация структурных дефектов типа F_i^- изменялась нелинейно и составила 6.37, 1.47 и ~4.0 ат. % соответственно.

Анализ АСМ-изображений локальных участков поверхности минералов до и после электроимпульсной обработки свидетельствует об увеличении высоты рельефа и шероховатости поверхности вследствие образования дефектов. В результате воздействия МЭМИ в течение 30 – 50 с происходило увеличение среднего арифметического R_a и среднего квадратического R_q отклонения профиля поверхности исследуемых аншлифов в 1.8 – 2 раза для кальцита, 3.7 – 4 – флюорита и 0.8 – 1.2 раза для шеелита. Микроструктурные изменения поверхностного слоя минералов, вызванные воздействием МЭМИ, обусловливали эффективное разупрочнение их поверхности: максимальное относительное снижение микротвердости наблюдалось при обработке минералов в течение 150 с и составило для кальцита – 66.5 % (с 790 до 265 МПа), шеелита – 51.3 % (с 2087 до 1017 МПа), флюорита – 53.2 % (с 876 до 410 МПа).

Методом адсорбции цветовых индикаторов Гаммета установлены следующие основные механизмы эволюции (взаимного преобразования) кислотно-основных центров поверхности кальцийсодержащих минералов при нетепловом воздействии наносекундных МЭМИ: увеличение электронно-донорной способности поверхности флюорита и усиление акцепторных свойств поверхности шеелита в результате обработки МЭМИ; взаимное превращение при $t_{treat.}$≤ 30 с основных и кислотных центров бренстедовского типа поверхности кальцита, вызывающее уменьшение донорной способности и усиление акцепторных свойств поверхности минерала, а затем при $t_{treat.}$> 30 с — восстановление (усиление) донорных свойств поверхности.

В результате электроимпульсной обработки минералов, вследствие изменения зарядового состояния (перезарядки) поверхности минеральных частиц, зафиксирован сдвиг (переход) электрокинетического потенциала (ζ– потенциала) флюорита (8.8 мВ – образец сравнения) в область отрицательных значений: – 6.1 мВ ($t_{treat.}$=10 с), – 9.4 мВ ($t_{treat.}$=30 с), – 16.5 мВ ($t_{treat.}$=100 с). Для кальцита и шеелита происходило увеличение абсолютной величины ζ- потенциала частиц в области отрицательных значений. Для кальцита получены следующие изменения ζ- потенциала: – 6.2 мВ (образец сравнения), – 19.5 мВ ($t_{treat.}$=10 с), – 15.2 мВ ($t_{treat.}$=50 с), – 14.2 мВ ($t_{treat.}$=100 с); для шеелита — – 20.6 мВ (образец сравнения), (– 25.4) — (– 26.8) мВ ($t_{treat.}$=10 – 100 с).

Эффект влияния МЭМИ на величину электростатического потенциала (*V*) поверхности аншлифов минералов (метод KPFM) в целом отвечает тенденции изменения ζ- потенциала минеральных частиц — понижение электростатического потенциала поверхности шеелита и флюорита и переход *V* шеелита в область отрицательных значений, предположительно, вследствие инжекции носителей заряда (электронов) из электродов (и/или при развитии разрядов между минеральными частицами) в минералы-диэлектрики в условиях воздействия электрических полей высокой напряженности ($10^7 – 10^9$ В/м), захвата электронов глубокими ловушками и образования объемного заряда в кристаллах [2].

Изменение флотационной активности минералов оценивали по изменению краевого угла смачивания (Θ) поверхности аншлифов кальцита (как одного из минералов, затрудняющих процесс получения кондиционных шеелитовых концентратов из обогащаемых руд) и выходу (извлечению) минеральных частиц в пенный продукт флотации. Кратковременная $t_{treat.}$≤10 с электроимпульсная обработка кальцита вызывала повышение гидрофобности поверхности минерала — повышение краевого угла смачивания с 79° до 84°. С увеличением дозы электромагнитного излучения ($t_{treat.}$=30 – 150 с) происходило последовательное снижение Θ° с 79-80° до 73°.

Заключение

Установленные изменения спектральных характеристик кальцийсодержащих минералов свидетельствуют об образовании структурных дефектов, возможно, вследствие поляризации природных минералов-диэлектриков в сильных электрических полях, вызывающей искажения кристаллической решетки, изменение жесткости и разрыв химических связей.

Для мономинеральной флотации кальцийсодержащих минералов установлен рациональный режим предварительной электроимпульсной обработки минералов ($t_{treat.}$= 30 – 50 с) и реагентный режим флотации, оптимизированный по извлечению шеелита, обеспечивающие прирост извлечения кальцита на 8 %, флюорита на 6 % и шеелита на 10 – 12 %. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности флотационного обогащения кальцийсодержащих минералов.

Библиографические ссылки

1 Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А., Воронов П.С., Гуляев Ю.В., Корженевский А.В., и др. Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье. *Известия АН. серия. Физическая* 2001; 65(12): 1788-1792.
2 Zakrevskii V.A., Sudar' N.T. Electrical breakdown of thin polymer films. *Physics of the Solid State* 2005; 47(5): 961–967.

References

1 Bunin I.Zh., Bunina N.S., Vdovin V.A., Voronov P.S., Gulyaev Ya.V., Korzhenevsky A.V., et al. Experimental study of nonthermal influence of powerful electromagnetic pulses on rusty gold-bearing minerals. *Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics* 2001; 65(12): 1950-1955.
2 Zakrevskii V.A., Sudar' N.T. Electrical breakdown of thin polymer films. *Physics of the Solid State* 2005; 47(5): 961–967.

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

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

Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено изменение кристаллической структуры ряда металлов (Cu, Al, Ag) в зоне воздействия на их поверхность лазерного излучения с плотностью потока 10^4 – 10^5 Вт/см^2. Показано, что при действии лазерного излучения на поверхность металлических образцов их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Обнаруженный эффект может быть связан с анизатропностью теплового расширения металла. Сделано предположение о связи обнаруженного эффекта с возникновением значительных микронапряжений в зоне быстрого анизотропного нагревания металлов. При температуре ~ 300 К структура металлов в течении ~ 30 дней релаксирует к исходной.

Ключевые слова: лазерное излучение; рентгеновская дифрактометрия; изменение кристаллической структуры; релаксация.

METALS CRISTALLINE STRUCTURE CHANGE AFTER THEIR LASER TREATING

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, V.A. Liopo, A.L. Sitkevich
Kupala Grodno State University, 22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, ion_ne@mail

The changes of crystalline structure of some metals (Cu, Al, Ag) in the zone of action on metal surface of laser radiation with flux density 10^4 – 10^5 W cm^{-2} was detected by means of x-ray difractometry. It was shown that after laser treating of the surface of metal samples their crystalline structure in the irradiated zone changed from cubic facet-centalized to distorted (having the form of parallelepiped different from cub). This effect can be connected with the anisotropy of heat broadening of metal. The supposition about the connection of the detected effect with the appearance of sufficient micro-stresses in the zone of fast heating of metals was made. At the temperature ~ 300 K the structure of metals during ~ 30 days returns to the initial.

Keywords: laser radiation; fast holographic filming; x-ray difractometry; changes of crystalline structure; relacsation.

Введение

Среди различных способов упрочнения материалов широко и эффективно используется их обработка лазерными импульсами различной длительности и мощности. При этом наблюдается четко выраженное изменение ряда физических свойств материалов. Например, при лазерной обработке многих металлов их твердость может увеличиваться на 10 – 30 %. При этом не наблюдается ни изменение состава вещества, ни, как правило, выраженных фазовых переходов 1-го рода. Объяснения таких изменений следует искать в особенностях протекания процесса изменения структуры вещества, прошедшего лазерную обработку. Поскольку лазерное излучение может иметь не только различную плотность потока, но и обладать сложной пространственной, временной, а в ряде случаев и спектральной структурой, его воздействие на облучаемый объект может быть не только тепловым (энергетическим), но и приводить к разнообразным селективным физическим и физико-химическим процессам. Это позволяет управлять некоторыми явлениями в твердых телах путем надлежащего выбора и целенаправленного изменения параметров воздействующего на образец лазерного излучения. Одним из таких процессов, вызывающим большой интерес, является изменение кристаллической структуры материалов в ходе и после их лазерного облучения. Необходимость изучения данного явления обусловлена тем, что механические, электрические, магнитные, оптические свойства твердых тел во многом определяются именно микроструктурой вещества.

В наши дни подробно изучены и описаны в научной литературе структурно-фазовые изменения в сталях и железосодержащих сплавах. Изменения в «чистых» (одноатомных) металлах менее изучены.

Целью настоящей работы является изучение изменения и релаксации структуры ряда металлов (Cu, Al, Ag), подвергшихся воздействию лазерного излучения с плотностью потока 10^4 – 10^5 Вт/см^2, а также объяснение обнаруженных структурных изменений.

Методика исследований

В качестве источника воздействующего излучения использовался лазер ГОР-100М (длина волны излучения 0.69 мкм), работавший в режиме свободной генерации, что позволяло получать импульсы длительностью ~ 1.2 мс с энергией, варьировавшейся в пределах от 5 до 50 Дж. Апертура пучка лазерного излучения ограничивалась диафрагмой, изображение которой при помощи фокусирующей системы строилось на поверхности облучаемого образца. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, что позволяло получать на поверхности металла зону облучения с резкими краями и варьировать ее диаметр от 2 до 5 мм, что обеспечивало изменение плотности потока излучения q от 10^4 до 10^6 Вт/см^2. Часть лазерного излучения (~ 5

%) направлялось передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы. Отраженное задней гранью клина излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13 и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для определения структурных изменений образцов из металла (сплошные поликристаллические), в равновесном состоянии имеющих кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, до и после воздействия лазерного излучения, использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии K_α от трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154.050 пм.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы образцов из меди, алюминия и серебра, полученные до и после его обработки лазерным излучением с плотностью потока от 10^4 до 10^5 Вт/см^2, при которых визуально не наблюдалось плавления или разрушения облучаемой зоны металла, существенно отличаются. Поскольку полученные отличия явно выходят за пределы экспериментальной погрешности, они, на наш взгляд, заслуживают обсуждения.

Поскольку исследуемые образцы металлов являются простыми веществами, то их можно отнести к структурному типу меди (типу А1). Этот структурный тип относится к пространственной группе Fm3m и обладает кубической гранецентрированной (ГЦК) элементарной ячейкой, т.е. описывается одним параметром a = b = c, так как все угловые параметры известны: α = β = γ. Расположение атомов в структурном типе меди соответствует кубической (трехслойной) плотнейшей шаровой упаковкеодинаковых атомов. Координационное число каждого атома – 12, координационный полиэдр– кубооктаэдр. Как известно, для решеток с такой структурой характерно наличие в узлах атомов и ионов, образованных за счет отрыва электронов. Взаимодействие между атомами в кристалле не ограничивается только ближайшими соседями, оно может распространяться на значительно большие расстояния (вплоть до всего кристалла в целом). В связи с этим энергию кристаллической решетки можно считать состоящей из кинетической энергии электронов проводимости и потенциальных энергий взаимодействия атомных остовов с электронами проводимости, а также из энергии других видов взаимодействия между атомными остовами. Таким образом, минимума энергии можно достигнуть при условии равновесия кристалла, т.е. равенства нулю всех сил, действующих на кристалл. Согласно методике [1] нами были рассчитаны энергии кристаллической решетки исследуемых образцов:

$$E = \frac{N_A \alpha e^2}{a_0}\left(1-\frac{1}{n}\right), \qquad 1)$$

где N_A – число Авогадро, α – константа Маделунга, n – параметр, зависящий от сжимаемости кристалла.

В таблице 1 приведены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм Al, Cu, Ag до и после их лазерного облучения.

Таблица 1. Сравнение рентгенограмм металлов до (1) и после (2) облучения: $\overline{a}$, a_{min}, a_{max} – среднее, наименьшее и наибольшее значения параметров ячейки, определенных по всем рефлексам (в Å), E – энергия решетки (в Дж), $\Delta E=E_2-E_1$ – разница энергий

Table 1. Comparison of radiographs of metals before (1) and after (2) irradiation:, $\overline{a}$, a_{min}, a_{max} - mean, smallest and largest values of cell parameters determined for all reflections (in Å), E - lattice energy (in J), $\Delta E=E_2-E_1$ – energy difference

	$\overline{a}$	a_{min}	a_{max}	E*10^{-5}	Δ E*10^{-8}
Al (1)	4.041	4.036	4.046	4.483	3.331
Al (2)	4.038	4.020	4.059	4.486	3.331
Cu (1)	3.597	3.589	3.605	5.036	-4.197
Cu (2)	3.600	3.587	3.325	5.032	-4.197
Ag (1)	4.086	4.082	4.090	4.434	-1.085
Ag (2)	4.087	4.072	4.105	4.433	-1.085

Из таблицы 1 следует, что распределения параметров элементарных ячеек металлов до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга. Видно, что у всех взятых в качестве примера металлов (Al, Cu, Ag) после лазерного облучения среднее значение параметра ячейки изменяется незначительно, но увеличивается разброс значений этих параметров, определенных по различным рефлексам, и увеличивается среднеквадратичное отклонение значений параметров от среднего. Полученные результаты говорят о том, что в результате воздействия лазерного излучения на исходные образцы их кристаллическая структура изменилась.

Нами проведен расчет корреляционных составляющих функций радиального распределения атомной плотности [13]. Эти функции в качестве примера приведены для кристаллов меди на рисунке 2. Видно, что первые три максимума для необлученного кристалла соответствуют теоретическим значениям для межатомных векторов (для меди $a = 3{,}62$ Å), хотя их высоты (площади) отличаются от теоретических. Размытие максимумов обусловлено тем, что мы рассматриваем не моно, а поликристалл, что и приводит к большему разбросу параметра *u* по сравнению с идеальными значениями.

Для облученных образцов наблюдается не только размытие, но и расщепление распределения (рис. 1). Аналогичные результаты были получены для Al и Ag.

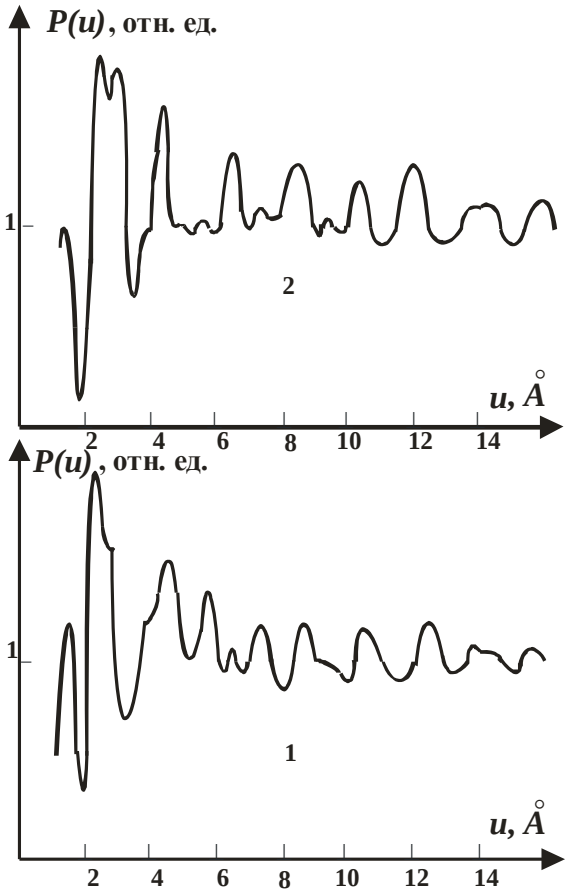


Рис. 1. Корреляционные функции *P* (*u*) для медных образцов (*1*) – до облучения; (*2*) – после лазерного облучения с $q \sim 5 \times 10^5$ Вт/см^2

Fig. 1. Correlative functions *P* (*u*) for cupper samples (*1*) – before irradiation, (*2*) – after laser irradiation with $q \sim 5 \times 10^5$ W/cm^2

Полученные результаты свидетельствуют, что после воздействия лазерного излучения на металлы в зоне облучения кристаллическая структура характеризуется искажениями кубической гранецентрированной решетки, т.е. элементарная ячейка принимает форму параллелепипеда, отличного от куба.

По нашему мнению, механизм подобной трансформации может быть следующим. В наших условиях временная форма импульса представляет собой хаотический набор пичков длительностью ~ 1 мкс каждый. Как показывают расчеты, подобные приведенным в [2], каждый такой пичок вызывает увеличение в течении ~ 1 мкс температуры на поверхности пятна фокусировки лазерного излучения на несколько сот К (для меди около 150 К).

Поскольку основная масса металлического образца не нагрета, тепловое расширение облученной зоны происходит в основном в направлении лазерного луча. Остывание нагретой зоны также происходит достаточно быстро] (~ за 1 мкс для меди [2]), т.е. до начала действия на образец следующего пичка лазерного излучения. За это время искаженная форма деформированной зоны облучения не успевает восстановиться, т.е. форма облученной зоны «замораживается». Эффект может усиливаться внутренним напряжением в облученной зоне в ходе формирования в металлическом образце акустических волн.

Все это наряду с локальным нагревом может привести к тому, что кубическая ячейка в кристаллах с точечной группой m3m может искажаться, причем увеличение размера ячейки в области облучения происходит в перпендикулярном и, в меньшей степени параллельном поверхности поликристалла направлениях. Возникающие механические микронапряжения могут приводить также к изменению (гофрировке) микрорельефа поверхности облученного образца, что наблюдалось в ряде случаев методом атомно-силовой микроскопии.

Поскольку искаженная кубическая кристаллическая структура не является для рассматриваемых металлов равновесной, при комнатной температуре (~ 300 К) наблюдается релаксация, т.е. трансформация кристаллических ячеек к равновесным – кубическим гранецентрированным, что находит свое отражение в приближении рентгеновских дифрактограмм и корреляционных функций (рис.1) к исходным (полученным для необлученных образцов).

Заключение

Проведенные иссследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность ряда металлов (Cu, Al, Ag) их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Обнаруженный эффект может быть связан с анизатропностью теплового расширения металла. При температуре ~ 300 К структура металлов в течении ~ 30 дней релаксирует к исходной.

Библиографические ссылки

1. Жданов Г.С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. Москва: Изд-во МГУ; 1988. 231 с.
2. Босак Н.А., Васильев С.В., Иванов А.Ю. и др. Особенности формирования кратера на поверхности металла, облучаемого повторяющимися лазерными импульсами. *Квантовая электроника* 1999; 27(1): 69-72.

References

1. Zhdanov G.S. Lektsii po fizike tverdogo tela: printsipi stroeniya, rewalnaya struktura, fazovie prevrascheniya. [Lections on physics of solids: principles of grit, real structure, phase transformations]. Moskow: Izd. MGU; 1988. 231 p. (In Russian).
2. Bosak N.A., Vasiliev S.V., Ivanov A.Yu. at al. Osobennosti formirovaniya kratera na poverhnosti metalla, obluchaemogo povtoryayuschimisya lasernimi impulsami [Peculiarities of crater formation on the surface of metal irradiated by repeating laser pulses]. *Kvantovaia Elektronika* 1999; 27(1): 69-72. (In Russian).

ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В РУТИЛ (TiO_2) ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

И.Р. Вахитов[1)], А.И. Гумаров[1)], Н.М. Лядов[2)],
М. Добели[3)], Л.Р. Тагиров[1), 2), 4)], Р.И. Хайбуллин[2)]
[1)]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, iskvakhitov@gmail.com, amir@gumarov.ru, ltagirov@mail.ru*
[2)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Сибирский Тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, nik061287@mail.ru, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru*
[3)]*Швейцарская высшая техническая школа, Шафматштрассе 20, 8093, Цюрих, Швейцария*
[4)]*Институт прикладных исследований АН РТ, ул. Лево-Булачная 36а, 420011 Казань, Россия*

Однозарядные ионы железа с энергией 40 кэВ были имплантированы в (001)-ориентированные монокристаллические пластинки TiO_2 с дозой 1.5×10^{17} ион/см^2 при повышенной (900 K) температуре облучаемой подложки. Полученные нанокомпозитные слои на основе TiO_2 с имплантированной примесью железа были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), резерфордовского обратного рассеяния (РОР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также индукционной магнитометрии. Согласно данным РОР и РФЭС, имплантированная примесь железа располагается в решетке рутила в междоузельных позициях в различном валентном состоянии и имеет двугорбую функцию глубинного распределения с протяженным “хвостом” концентрации вплоть до глубины 500 нм. Магнитные измерения показывают, что имплантированные железом образцы проявляют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. Полученные результаты обсуждаются с учетом формирования композитных наночастиц на основе железа: металлическое ядро/оксидная оболочка и быстрой диффузии примеси железа вдоль структурных каналов во время ионного облучения.

Ключевые слова: ионная имплантация; диоксид титана; ионы железа; глубинные профили распределения; магнетизм.

HIGH TEMPERATURE IMPLANTATION OF IRON IONS INTO RUTILE (TiO_2)

Iskander Vakhitov[1)], Amir Gumarov[1)], Nikolay Lyadov[2)],
Max Doebeli[3)], Lenar Tagirov[1), 2), 4)], Rustam Khaibullin[2)]
[1)]*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia, iskvakhitov@gmail.com, amir@gumarov.ru, ltagirov@mail.ru*
[2)]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, nik061287@mail.ru, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru*
[3)]*Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 20 Schafmattstrasse, CH-8093, Zurich, Switzerland*
[4)]*Institute of Applied Research, Tatarstan Academy of Sciences, 36a Levo-Bulachnaya Str., 420011 Kazan, Russia*

Single-charged Fe ions with energy of 40 keV were implanted into (001)-oriented single crystal rutile TiO_2 plates with a fluence of 1.5×10^{17} ion/cm^2 at elevated temperature (900 K) of substrate. The obtained TiO_2 based nanocomposite layers with implanted iron impurity were investigated by scanning electron microscopy (SEM), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and coil magnetometry. The implanted iron impurity exhibits a double-humped depth distribution function with a “tail” of concentration extended into the sample’s volume, according to RBS and XPS analysis. The first concentration peak was attributed to the formation of superparamagnetic nanoparticles with a complex composition: magnetic core (Fe^0) - nonmagnetic shell (Fe_2O_3) in the irradiated surface layer of rutile. Ion-synthesized nanoparticles with a complex composition cause superparamagnetic behavior of samples at room temperature. The second concentration peak is formed as a result of impurity diffusion along structural channels in rutile and is caused by accumulation process of impurity in the form of metallic iron atoms at the interface: the implanted/non-implanted region of rutile. The “tail” of the iron impurity distribution function is related to the deepend metal atoms which are localized in the structural channels of rutile.

Keywords: ion implantation; titanium dioxide; iron ions; depth distribution profiles; magnetism.

Введение

Ионная имплантация является эффективным методом модификации структурных и физических свойств поверхностных слоев различных материалов с использованием высокоэнергичных ионных пучков [1]. В основе данного метода лежит процесс принудительного внедрения ускоренных до высоких энергий ионов различных химических элементов в тонкий поверхностный слой твердотельной подложки. Толщина модифицированного слоя определяется как режимами и параметрами ионного облучения (в основном энергией и массой внедряемого иона), так и структурой (плотностью, химическими связями и т.д.) облучаемой подложки.

Рутил – тетрагональная модификация кристаллической структуры диоксида титана (TiO_2). Рутил является широкощелевым полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3.0 эВ (λ=413.0 нм), прозрачным в оптическом диапазоне длин волн и диамагнетиком [2]. Однако легирование полупроводникового рутила магнитными элементами группы железа обуславливает ферромагнетизм в данном материале, что открывает широкие перспективы его использования в спинтронике [3]. Для получения образцов рутила с примесью железа в дан-

ной работе был использован метод ионной имплантации. Целью работы являлось исследование влияния имплантации магнитных ионов железа с высокой дозой при повышенной температуре подложки на модификацию структурных и магнитных свойств исходно прозрачного и диамагнитного рутила.

Материалы и методы исследования

Монокристаллические (001)-ориентированные пластины диоксида титана (TiO_2) со структурой рутила были имплантированы ионами Fe^+ (содержание изотопов в ионном пучке 50%Fe^{56}: 50%Fe^{57}) с энергией 40 кэВ и дозой 1.5×10^{17} ион/см^2 при плотности ионного тока 8 мкА/см^2. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при температуре облучаемой подложки равной 900 K

Элементный состав и морфология поверхности имплантированных пластинок рутила были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss EVO'50 с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 330. Микроструктура поверхностного слоя образцов была исследована методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Спектры РОР были получены как в случайном, так и в каналированном режиме зондирующего пучка ионов гелия с энергией 2 МэВ. Валентное состояние примеси железа и ее концентрация на различной глубине были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием методики послойного ионного травления поверхности образца. Измерения спектров РФЭС на различных глубинах проводились на установке SPECS (Германия) с полусферическим анализатором энергии Phoibos 150. Все спектры были обработаны с использованием программного пакета CasaXPS. Фон был вычтен методом Shirley после калибровки спектров по положению линии углерода C1s с энергией связи 284.8 эВ и линии кислорода O1s с энергией связи 529.7 эВ (для рутила). Распыление поверхности образцов на каждом этапе ионного травления проводилось ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ с последующим измерением ступенек между распыленной и нераспыленной частью образца на профилометре Bruker Dektak XT. Средняя скорость травления поверхности образцов составила величину ~ 0.08 нм/с Магнитные свойства исследуемых образцов измерялись на экспериментальном коэрцитивном спектрометре [4].

Результаты и их обсуждение

Элементный микроанализ имплантированных пластинок рутила показал наличие в образцах только внедренной примеси железа и структурообразующих элементов – титана и кислорода, с пониженным содержанием последнего. Это указывает на то, что основным радиационным дефектом в облученном диоксиде титана являются кислородные вакансии. Морфология поверхности имплантированных образцов, определяемая по СЭМ изображениям, в целом является гладкой, без каких-либо новообразований на поверхности.

Структурное положение примеси железа и степень радиационного повреждения матрицы рутила были определены на основании анализа спектров РОР, регистрируемых в случайной и каналированной (в нашем случае вдоль нормали к плоскости пластины) геометриях измерения.

Как видно из спектра (см. рис. 1), регистрируемого в случайной моде, примесь железа сосредоточена в приповерхностном, а также в более заглубленном слое имплантированной пластинки рутила. Спектральные области РОР, относящиеся к примеси железа, практически полностью совпадают при регистрации как в каналированной, так и в случайной моде. Следовательно, подавляющее большинство атомов имплантированной примеси расположено в решетке рутила случайным образом. Примесь может находиться либо в форме новообразованных наночастиц в имплантированном слое, либо в форме междоузельных атомов (или ионов).

Для количественной оценки разупорядочения кристаллической решетки обычно используют величину каналированного выхода рассеяния χ_{min}. Обычно, значения $\chi_{min} = 100\%$ для полностью аморфных материалов, в то время как для совершенных монокристаллов оно составляет величину порядка 3-5% [5]. Высокодозная имплантация железа при повышенной температуре подложки приводит к аморфизации поверхностного слоя рутила (χ_{min} ~ 62 %).

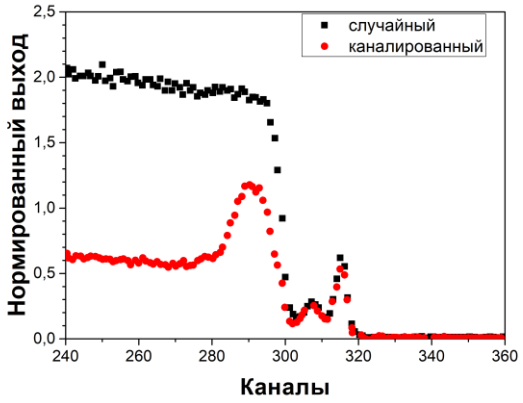


Рис. 1. Спектры резерфордовского обратного рассеяния исследуемого образца, регистрируемые в случайной или каналированной геометрии измерения

Fig. 1. RBS spectra of Fe-implanted TiO_2 taken at the random (black squares) or channeling (red circles) geometries of measurements

На рисунке 2 приведены экспериментальные значения концентрации примеси железа и структурообразующих элементов титана и кислорода на различной глубине, полученные из анализа спектров РФЭС. Измеренный профиль концентрации железа по форме глубинного распределения подобен двугорбому профилю распределения примеси, полученному из анализа спектров резерфордовского обратного рассеяния. Положение первого пика концентрации (на глубине 8 нм) соответствует среднему проецированному пробегу ионов железа с энергии 40 кэВ в матрице рутила с учетом распыления последней во время ионного облучения. Второй пик концентрации в глубинном профиле распределения наблюдался и ранее в рутиле, им-

плантированном ионами кобальта при повышенной температуре подложки [6]. Как было показано, его формирование обусловлено быстрой диффузией примеси во время облучения и процессом ее накопления на границе раздела: имплантированная-необлученная часть область рутила.

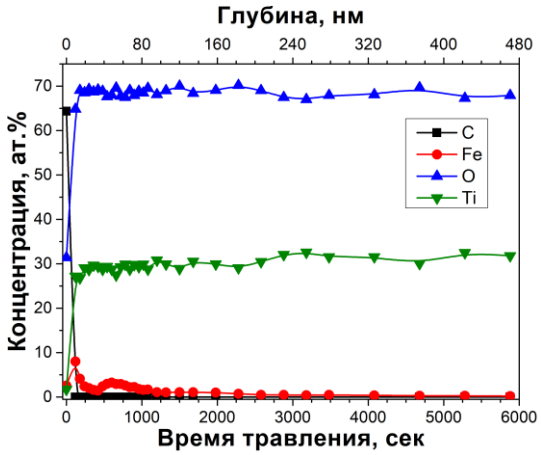


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине (верхняя шкала) в имплантированном железом TiO_2

Fig. 2. Depth profiles (upper scale) of elemental distributions in Fe-implanted TiO_2

Заметим, что кроме этого, в экспериментальном профиле распределения, полученном из анализа РФЭС спектров, наблюдается длинный “хвост” концентрации (~0.1 атом.%), простирающийся вглубь образца вплоть до глубины 500 нм. Мы считаем, что эта особенность распределения примеси связана с высокой температурой облучаемой подложки во время имплантации. Благодаря повышенной температуре атомы (или ионы) железа могут диффундировать из имплантируемого слоя, как к поверхности, так и в объем монокристаллической пластинки рутила. Из-за наличия в кристаллическом рутиле структурных каналов, ориентированных параллельно [001]-кристаллографической оси [2], диффузия примеси вглубь образца будет наиболее благоприятна для (001)-ориентированной пластинки. Принимая во внимание низкую концентрацию железа и тот факт, что примесь железа располагается в решетке рутила хаотичным образом (согласно данным РОР), можно заключить, что имплантированная примесь находится в форме междоузельных атомов железа в “хвосте” глубинного профиля распределения.

Валентное состояние железа на различной глубине залегания имплантированной примеси было определено из анализа формы линии спектров РФЭС высокого разрешения для энергетической области Fe 2p. На рисунке 3, представлены РФЭС спектры железа, регистрируемые на поверхности образца и при различной глубине залегания примеси, соответствующие положениям двух максимумов концентрации (приповерхностный пик и второй, более заглубленный пик) в глубинном профиле распределения примеси. Штрихпунктирные линии на рисунке 3 показывают энергетическое положение, соответствующие значениям 706.7 эВ для железа в металлическом состоянии и 709.9 эВ – оксид железа Fe_2O_3 [7], соответственно.

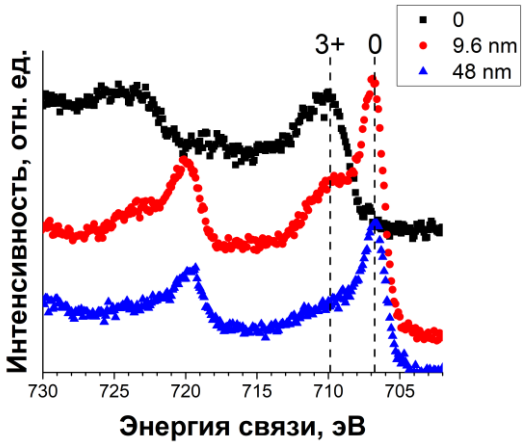


Рис. 3. РФЭС Fe 2p спектры, регистрируемые на различной глубине залегания примеси в Fe-имплантированной пластинке рутила: на поверхности образца, 0 нм; в пике функции распределения с максимальной концентрацией железа на глубине 9.6 нм и в «хвосте» функции распределения примеси на глубине 48 нм, где расположен второй пик концентрации

Fig. 3. XPS Fe 2p spectra recorded at different depth in the Fe-implanted rutile TiO_2. Here, black squares related to XPS spectrum taken on the surface (0 nm); red circles – at the iron concentration peak located at 9.6 nm; and blue triangles – in the “tail” of impurity distribution at the depth of 48 nm

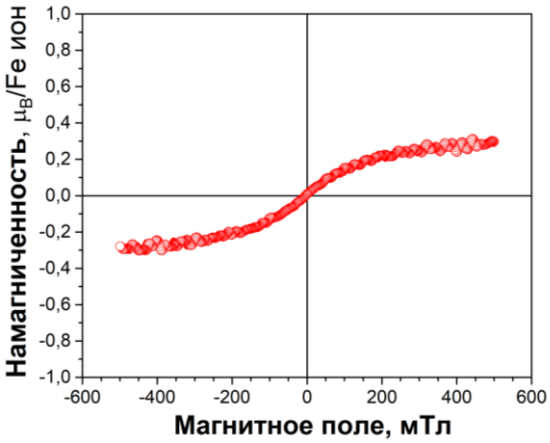


Рис. 4. Кривая намагниченности Fe – имплантированного рутила при комнатной температуре

Fig. 4. Room-temperature magnetization curve of Fe-implanted TiO_2 sample

Анализ спектров показывает, что на поверхности примесь находиться в полностью окисленном немагнитном состоянии (гематит, Fe_2O_3). Спектр, регистрируемый на глубине залегания первого приповерхностного пика, может быть разложен на две компоненты, положение которых указывает на то, что примесь находится как в металлическом, так и в окисленном состоянии. Принимая в расчет достаточно высокую концентрацию примеси (~10 ат.%) в этом пике функции распределения, мы можем предположить, что имплантированная примесь находится в форме наноразмерных композитных частиц типа металлическое ядро (Fe^0) – оксидная оболочка (Fe_2O_3). Более заглубленная часть примеси, которая диффундировала в объем пластины,

находится в металлическом состоянии в виде атомов железа (Fe^0), локализованного в структурных каналах рутила.

Магнитные измерения исходных (не имплантированных) пластинок рутила свидетельствуют об их диамагнитном поведении в приложенном магнитном поле. Высокодозная имплантация железа при высокой температуре облучаемой подложки индуцирует суперпарамагнитный отклик в рутиле при комнатной температуре (рис. 4). Это подтверждает наше предположение о формировании суперпарамагнитных наночастиц сложного состава: магнитное ядро (Fe^0) – немагнитная оболочка (Fe_2O_3) в имплантированном слое рутила.

Заключение

В результате высокодозной ионной имплантации в (001)-ориентированные монокристаллические пластинки рутила (TiO_2) при повышенной температуре подложки во время облучения были получены нанокомпозитные слои на основе TiO_2 с неоднородным распределением примеси железа по глубине и в различном валентном состоянии. А именно, имплантированная примесь железа проявляет двугорбую функцию глубинного распределения с протяженным в объем образца “хвостом” концентрации. Первый пик концентрации был отнесен к формированию суперпарамагнитных наночастиц сложного состава: магнитное ядро (Fe^0) – немагнитная оболочка (Fe_2O_3) в облученном поверхностном слое рутила. Ионно-синтезированные наночастицы сложного состава обуславливают суперпарамагнитное поведение образцов при комнатной температуре. Второй пик концентрации формируется в результате диффузии примеси вдоль структурных каналов в рутиле и обусловлен процессом аккумуляции примеси в форме металлических атомов железа на границе раздела: имплантированная/неимплантированная область рутила. “Хвост” функции распределения примеси железа относится к более заглублённым металлическим атомам, локализованных в структурных каналах рутила.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета и РФФИ (проект №18-32-01039 мол_а) с использованием оборудования ФЦКП ФХИ КФУ.

Библиографические ссылки

1. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. Москва: Наука; 1983. 362 с.
2. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
3. Prestgard M.C., Siegel G.P., Tiwari A. Oxides for spintronics: A review of engineered materials for spin injection. *Advanced Materials Letters* 2014; 5(5): 242-247.
4. Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. Коэрцитивный спектрометр. Авторское свидетельство СССР №851293. 1981.
5. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press; 1978. 389 p.
6. Achkeev A.A., Khaibullin R.I., Tagirov L.R, Mackova A., Hnatowicz V., Cherkashin N. Specific Features of Depth Distribution Profiles of Implanted Cobalt Ions in Rutile TiO_2, *Physics of the Solid State* 2011; 53(3): 543-553.
7. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson, Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* 2011; 257: 2717-2730.

References

1. Rissel Kh., Ruge I. Ionnaya implantatsiya [Ion implantation]. Moscow: Nauka; 1983. 362 p. (In Russian).
2. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
3. Prestgard M.C., Siegel G.P., Tiwari A. Oxides for spintronics: A review of engineered materials for spin injection. *Advanced Materials Letters* 2014; 5(5): 242-247.
4. Burov B.V., Nurgaliev D.K., Yasonov P.G. Koertsitivnyy spektrometr [Coercive spectrometer]. Avtorskoe svidetel’stvo USSR №851293. 1981.
5. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press; 1978. 389 p.
6. Achkeev A.A., Khaibullin R.I., Tagirov L.R, Mackova A., Hnatowicz V., Cherkashin N. Specific Features of Depth Distribution Profiles of Implanted Cobalt Ions in Rutile TiO2, Physics of the Solid State 2011; 53(3): 543–553.
7. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson, Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* 2011; 257: 2717-2730.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА В СТРУКТУРАХ МЕТАЛ-ОКСИД-ПОЛУПРОВОДНИК

Н. Вилья[1)], Д.А., Голосов[1)], Xiubo Tian[2)], Т.Д. Нгуен[1)], С.Н. Мельников[1)], С.М. Завадский[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, nomarv@gmail.com*
[2)]*State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, xiubotian@163.com*

Проведены исследования влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления и толщины нанесенных слоев на диэлектрические характеристики пленок оксида тантала. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в Ar/O_2 смеси газов в процессе нанесения пленок. Получены пленки с диэлектрической проницаемостью 12 – 30 единиц, тангенсом угла диэлектрических потерь 0.01, и шириной запрещенной зоны 4.5 – 4.85 эВ. Уменьшение толщины пленки оксида тантала приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и увеличению диэлектрических потерь на высоких частотах. При толщине диэлектрика 6 нм диэлектрическая проницаемость пленок составляла 4.5 единицы при тангенсе угла диэлектрических потерь 0.28 на частоте 1 МГц.

Ключевые слова: оксид тантала; реактивное магнетронное распыление; МДП структура; сверхтонкие пленки; диэлектрические свойства.

INFLUENCE OF THICKNESS ON THE DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF TANTALUM OXIDE THIN FILMS IN THE STRUCTURES METAL-OXIDE-SEMICONDUCTOR

Nomar Villa[1)], Dmitriy Golosov[1)], Xiubo Tian[2)], Tuyen Nguyen[1)], Sergei Melnikov[1)], Sergey Zavadski[1)]
[1)]*Belarusian State University of Informatics and Rradioelectronics, 6 P. Brovka Str., 220013 Minsk, Belarus, nomarv@gmail.com*
[2)]*State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, xiubotian@163.com*

The influence of the parameters of the reactive magnetron sputtering process and the thickness of the films on the dielectric characteristics of tantalum oxide thin films has been studied. The dependences of the dielectric constant, the dielectric loss tangent, and the band gap on the oxygen content of the Ar/O_2 gas mixture during film deposition were established. Films with a dielectric constant of 12–30 units, a dielectric loss tangent of 0.01, and a band gap of 4.5–4.85 eV were obtained. A decrease in the thickness of the tantalum oxide film leads to a decrease in the values of the dielectric constant and an increase in the dielectric loss at high frequencies. With a dielectric thickness of 6 nm, the dielectric constant of the films was 4.5 units with a dielectric loss tangent of 0.28 at a frequency of 1 MHz.

Keywords: tantalum oxide; reactive magnetron sputtering; MOS structure; ultrathin films; dielectric properties.

Введение

Основным направлением развития современной микроэлектроники является повышения степени интеграции интегральных схем (ИС) с целью достижения минимальной потребляемой мощности, максимальной плотности компоновки и быстродействия. Увеличение степени интеграции в основном достигается за счет использования принципа масштабирования – пропорционального уменьшения геометрических размеров элементов. Согласно этим правилам, уменьшение длины канала транзистора металл - диэлектрик - полупроводник (МДП) сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика.

На протяжении всего развития микроэлектроники в качестве основного диэлектрика кремниевых ИС использовался оксид кремния SiO_2. Однако дальнейшее использование оксида кремния имеет принципиальные ограничения. В первых МДП транзисторах толщина подзатворного диэлектрика составляла порядка 100 нм. При переходе на новые технологические нормы емкость затвора сохранялась за счет уменьшения толщины SiO_2. Как результат, при технологических нормах 60 нм толщина диэлектрика составила 1.2 нм [1]. При дальнейшем уменьшении толщины слоя диэлектрика его изоляционные свойства значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки. Поэтому, для перехода к меньшим технологическим нормам необходимо использовать новые материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью, так называемые *high-k* диэлектрики [2]. Среди *high-k* диэлектриков особый интерес представляет оксид тантала Ta_2O_5, который обладает сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon \approx 22$), большой шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 4.2 – 4.5$ эВ) и низкими токами утечки [3]. Для получения пленок оксида тантала применялся ряд методов осаждения, однако наибольшее распространение получил метод реактивного магнетронного распыления [4]. Метод позволяет без нагрева подложек наносить аморфные и однородные пленки со стабильными электрофизическими свойствами. Исследованию характеристик пленок оксида тантала, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления,

посвящен ряд статей, однако в данных статьях основное внимание уделяется влиянию процесса распыления на оптические характеристики пленок [5]. В тоже время практически отсутствуют статьи, в которых бы анализировалось влияние параметров процесса на диэлектрические характеристики пленок и возможность формирования данным методом сверхтонких пленок.

Таким образом, целью работы являлось исследование диэлектрических характеристик пленок оксида тантала, полученных методом реактивного магнетронного распыления без нагрева подложки, определение влияния параметров процесса нанесения и толщины пленок на их электрофизические характеристики, и определение возможности использования оксида тантала в качестве подзатворного диэлектрика МДП приборов.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) МАС-80 с мишенью ∅ 80 мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ).

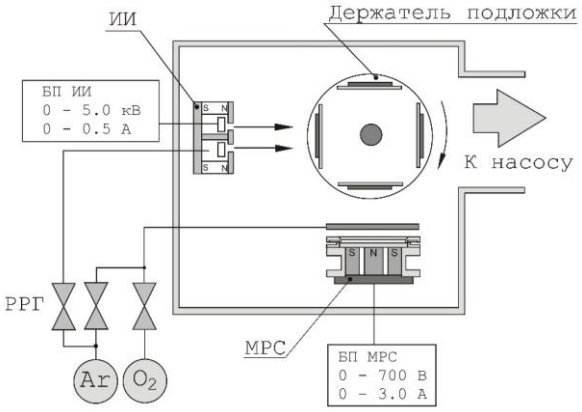


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления

Fig. 1. Experimental setup for deposition of tantalum oxide thin films by the method of reactive magnetron sputtering

Пленки оксида тантала наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100) и оптического кварца. В ходе экспериментов подложки устанавливались на на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался ионный источник до рабочего давления 0.02 Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянным и составляли соответственно 6 мин, 500 эВ, 70 мА соответственно. Затем производилось нанесение слоев оксида тантала. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление танталовой мишени (чистота 99.9 %) и толщиной 6 мм осуществлялось в Ar/O_2 смеси газов. Содержание кислорода в смеси газов изменялось от 0 до 100 % при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.05 – 0.06 Па. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа (РРГ) РРГ-1. Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял 1.5 А. При этом напряжение разряда в зависимости от концентрации кислорода изменялось от 280 до 490 В. Толщина нанесенных пленок регулировалась временем нанесения и изменялась от 6 до 516 нм. Толщина нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Диэлектрические характеристики пленок измерялись на тестовых МДП структурах. Для этого на нанесенную пленку оксида тантала методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь исследовались с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25 – 10^6 Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры. Ширина оптической запрещенной зоны пленок определялась по краю собственного поглощения пленок [15]. Для этого пленки наносились на подложки из оптического кварца. Спектры пропускания в диапазоне 200 – 900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121.

Результаты и их обсуждение

Проведены исследования влияния концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов Γ_{O2} в процессе нанесения пленок оксида тантала на их диэлектрические характеристики. Для этого пленки в режиме стабилизации тока разряда I_t = 1.5 А. Толщина нанесенных пленок составляла около 70 нм. Установлено, что при низких Γ_{O2} нанесенные пленки имели высокую электрическую проводимость. Формирование диэлектрических пленок наблюдалось при Γ_{O2} более 40 %. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\varphi$ представлены на рис. 2 и рис. 3. Диэлектрическая проницаемость нанесенных пленок в диапазоне частот 25 – 10^6 Гц практически не зависела от частоты и незначительно снижалась при увеличении частоты. При концентрации кислорода 41.7 % получены пленки с диэлектрической проницаемостью более 30 единиц (рис. 2 кривая *а*). Однако данные пленки имели высокие потери на низких частотах (до 1 кГц) и на высоких частотах (более 200 кГц) (рис. 3 кривая *а*). В среднем диапазоне частот $tg\varphi$ составлял 0.018 – 0.02. Дальнейшее увеличение Γ_{O2} приводило к снижению ε. При концентрации кислорода 75 % диэлектрическая проницаемость пленок достигала минимума ε = 12, и далее незначительно увеличивалась до 14 единиц при распылении тантала в атмосфере O_2. Увеличение концентрации кислорода также приводило к снижению $tg\varphi$. Так при концентрации кислорода более 50 % тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц составлял

0.02 и снижался ниже 0.01 при распылении на чистом кислороде. Однако на высоких частотах (1 МГц) пленки имели более высокие значения диэлектрических потерь ($tg\varphi$ = 0.04 – 0.05).

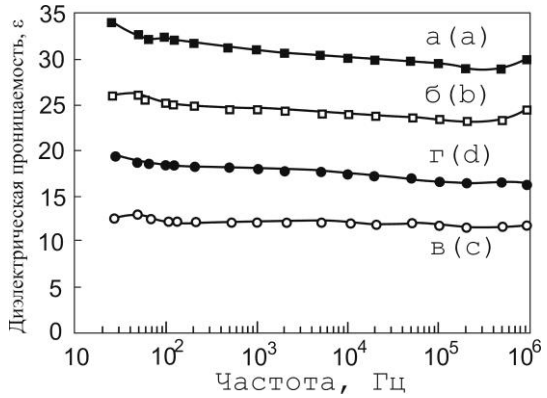


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок оксида тантала, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O_2 смеси газов: *а* – 41.7 %, *б* – 66.6 %, *в* – 83.3 %, *г* – 100 %

Fig. 2. Dielectric permittivity vs. frequency curves for tantalum oxide films deposited at different oxygen contents in Ar/O_2 gas mixture: *a* – 41.7 %, *b* – 66.6 %, *c* – 83.3 %, *d* – 100 %

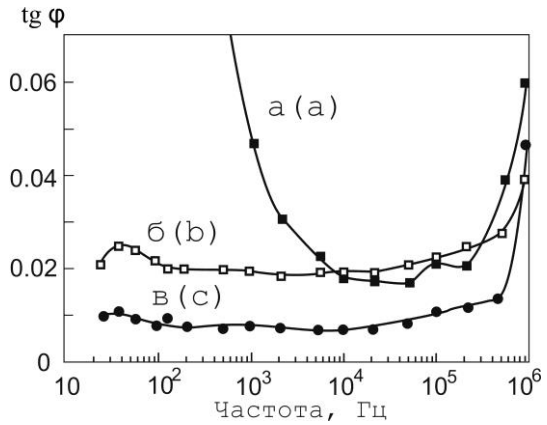


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O_2 смеси газов: *а* – 41.7 %, *б* – 50 %, *в* – 100 %

Fig. 3. Dielectric loss tangent vs. frequency curves for tantalum oxide films deposited at different oxygen contents in Ar/O_2 gas mixture: *a* – 41.7 %, *b* – 50 %, *c* – 100%

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок, нанесенных при низких концентрациях кислорода (до 30 %) и имеющих электрическую проводимость не превышала 2.5 эВ и резко увеличивалась до 4.5 эВ при концентрации кислорода 40 % (рис. 4). При дальнейшем увеличении концентрации кислорода ширина запрещенной зоны незначительно увеличивалась до 4.85 эВ при нанесении пленок в атмосфере кислорода.

Проведены исследования зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь пленок оксида тантала от их толщины. Для этого пленки были нанесены при постоянных параметрах процесса: Q_{Ar} = 10 мл/мин, Q_{O2} = 40 мл/мин, ток разряда I_t = 1.5 А. Толщина нанесенных пленок изменялась от 6 до 516 нм и регулировалась временем нанесения. На рис. 5 и рис 6. представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь пленок оксида тантала при различной их толщине.

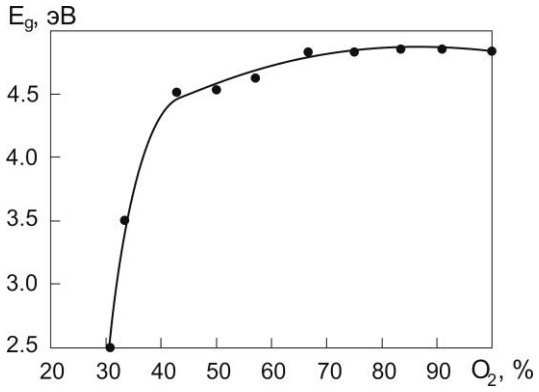


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок оксида тантала от процентного содержания кислорода в Ar/O_2 смеси газов

Fig. 4. The dependence of the band gap of tantalum oxide films on the oxygen concentration in an Ar/O_2 gas mixture

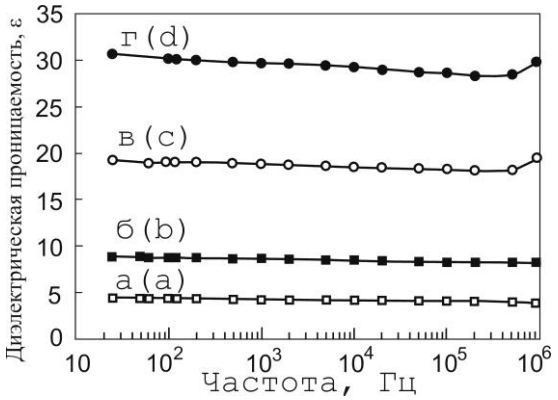


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок оксида тантала при различной их толщине: *а* – 6 нм, *б* – 32 нм, *в* – 186 нм, *г* – 516 нм

Fig. 5. Dielectric permittivity vs. frequency curves for different tantalum oxide film thicknesses: *a* – 6 нм, *b* – 32 нм, *c* – 186 нм, *d* – 516 нм

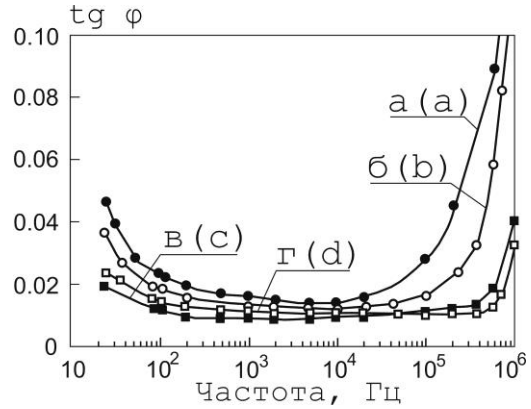


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала при различной их толщине: *а* – 6 нм, *б* – 32 нм, *в* – 186 нм, *г* – 516 нм

Fig. 6. Dielectric loss tangent vs. frequency curves for different tantalum oxide film thicknesses: *a* – 6 нм, *b* – 32 нм, *c* – 186 нм, *d* – 516 нм

Как видно из рис. 5, независимо от толщины пленок, частотные зависимости ε имели практически линейный характер. При уменьшении толщины пленок наблюдалась тенденция уменьшения значения диэлектрической проницаемости. При толщине диэлектрика 6 нм диэлектрическая проницаемость пленок составляла 4.5 единицы и практически линейно увеличивалась до 25 единиц при толщине пленки 180 нм (рис 7). Далее ε незначительно увеличивалась до 28 единиц при увеличении толщины пленок до 500 нм. Следует отметить, что даже при толщине пленки 200 – 500 нм значение ε имело тенденцию к увеличению. Диэлектрические потери пленок также зависели от толщины пленок (рис. 6). Для пленок толщиной до 50 нм значение тангенса угла диэлектрических потерь на низких и средних частотах составляли 0.018 – 0.02. Однако эти пленки имели большие потери на высоких частотах (более 100 кГц). При увеличении толщины пленок диэлектрические потери снижались и при толщине более 50 нм значения $tg\varphi$ составляли 0.01 на низких и средних частотах и не более 0.03 на высоких частотах (рис. 8).

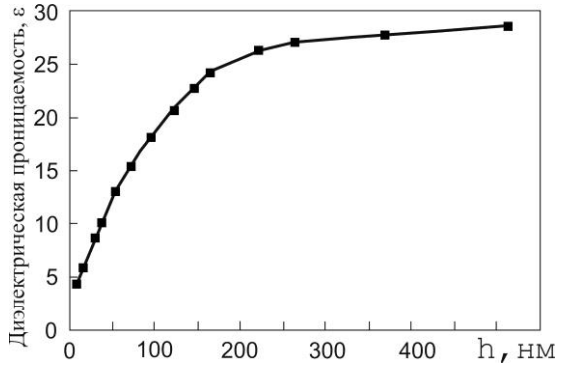


Рис. 7. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости пленок оксида тантала от толщины

Fig. 7. Dependence of the effective dielectric permeability of tantalum oxide films on thickness

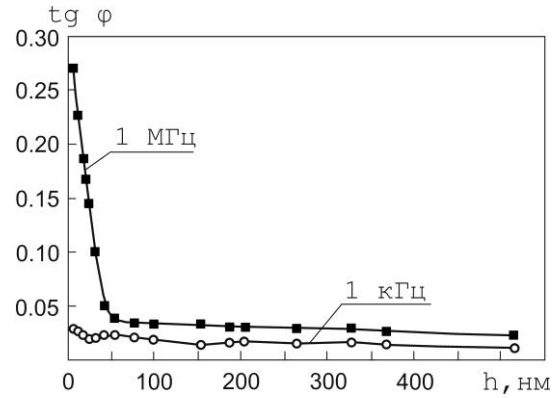


Рис. 8. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала от толщины на частоте 1 кГц и 1 МГц

Fig. 8. Dependence of the dielectric loss tangent of tantalum oxide films on thickness at a frequency of 1 kHz and 1 MHz

Анализ полученных результатов показывает, что образование диэлектрических пленок оксида тантала с низкими значениями диэлектрических потерь происходит при содержании кислорода в Ar/O_2 смеси газов более 40 %. При увеличении концентрации кислорода в Ar/O_2 наблюдается снижение ε, $tg\varphi$ и увеличение E_g. При уменьшении толщины отмечается снижения значений диэлектрической проницаемости и увеличение диэлектрических потерь на высоких частотах. Следует отметить, что при уменьшении толщины пленок до 6 нм ε = 4.5, что практически сравнимо со значениями оксида кремния. Это значительно ограничивает возможность использования пленок Ta_2O_5 в качестве подзатворного диэлектрика.

Заключение

Проведены исследования влияния процесса распыления и толщины на диэлектрические характеристики пленок оксида тантала, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. Установлено, что образование диэлектрических пленок оксида тантала происходит при сравнительно больших содержаниях кислорода в Ar/O_2 смеси газов (более 40 %). При концентрации кислорода 40 – 100 % получены пленки с диэлектрической проницаемостью 12 – 30 единиц, тангенсом угла диэлектрических потерь 0.01. Установлено, что при уменьшении толщины пленки наблюдается снижение ε до 4.5 единиц и увеличение $tg\varphi$ на высоких частотах до 0.28. Это значительно ограничивает возможность использования пленок Ta_2O_5 в качестве подзатворного диэлектрика.

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т18КИ-013 и National Natural Science Foundation of China в рамках научного проекта № 51811530059.

Библиографические ссылки

1. Robertson J., Wallace R.M. High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Materials Science and Engineering R.* 2015; 88: 1-41.
2. Hall S., Buiu O., Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon. *J. of Telecomunications and Information Technology* 2007; 2: 33-43.
3. Hall S., Buiu O, Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon. *J. of Telecomunications and Information Technology* 2007; 2: 33-43.
4. Hollerweger R. Magnetic field strength influence on the reactive magnetron sputter deposition of Ta_2O_5. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46: 1-7.
5. Kukli K., Aarik J., Aidla A., Kohan O., Uustare T., Sammelselg V. Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 1995; 260: 135-142.

References

1. Robertson J., Wallace R.M. High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Materials Science and Engineering R.* 2015; 88: 1-41.
2. Hall S., Buiu O., Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon. *J. of Telecomunications and Information Technology* 2007; 2: 33-43.
3. Hall S., Buiu O, Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon. *J. of Telecomunications and Information Technology* 2007; 2: 33-43.
4. Hollerweger R. Magnetic field strength influence on the reactive magnetron sputter deposition of Ta_2O_5. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46: 1-7.
5. Kukli K., Aarik J, Aidla A., Kohan O., Uustare T., Sammelselg V. Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 1995; 260: 135-142.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ПОПЕРЕЧНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ YBaCuO

Р.В. Вовк[1)], С.Н. Камчатная[2)], Ю.В. Литвинов[1)], Н.А. Азаренков[1)], В.Н. Воеводин[1), 3)]
[1)]*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61022 Харьков, Украина*
[2)]*Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, пл. Фейербаха 7, 61050 Харьков, Украина*
[3)]*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ НАН Украины, ул. Академическая 1, 61108 Харков, Украина,*
rvvovk2017@gmail.com, kamchatnayasn@gmail.com

В работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния облучения высокоэнергетическими электронами на поперечное электросопротивление оптимально допированных кислородом монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Кристаллы предварительно были термически обработаны, размер кристаллов для измерений - $1\times0.3\times0.02$ мм^3, энергия электронов - 0.5–2.5 МэВ, температура, при которой происходило облучение - $T \leq 10$ К. Поперечное электросопротивление измеряли методом Монтгомери. В результате проведенных исследований поперечного сопротивления монокристалла были получены температурные зависимости сопротивления в области сверхпроводящего перехода $\rho_{es}(T)$ от дозы облучения. Полученные зависимости показали, что облучение вызывает рост сопротивления и снижение температуры сверхпроводящего перехода и увеличивает ширину ступеней этого перехода.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводящие купраты; высокоэнергетические электроны; поперечное электросопротивление.

INFLUENCE OF IRRADIATION BY FAST ELECTRONS ON THE TRANSVERSE RESISTANCE OF SINGLE CRYSTALS YBaCuO

R.V. Vovk[1)], S.N. Kamchatnaya[2)], Yu.V. Litvinov[2)], N.A. Azarenkov[1)], V.N. Voevodin[1), 3)]
[1)]*V.N.Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkov, Ukraine*
[2)]*Ukrainian State University of Railway Transport, 7 Feuerbach Sq., 61050 Kharkov, Ukraine*
[3)]*Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies, National Science Center of the KIPT of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraina,*
rvvovk2017@gmail.com, kamchatnayasn@gmail.com

Improving the characteristics of modern multicomponent superconducting materials without changing their elemental composition is achieved by irradiation with high-energy electrons.

In this work, an experimental study was carried out of the effect of irradiation with high-energy electrons on the transverse resistivity of optimally single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with oxygen. The resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals was measured using the Montgomery method.

It is shown that electron irradiation in the region of the superconducting transition causes an increase in resistance and a decrease in temperature, and also increases its width and complicates the shape of the transition.

It has been determined that electron irradiation leads to the appearance of an anisotropic distribution of defects. Macroscopic superconducting inhomogeneities formed during irradiation cause a multistep superconducting transition shifted to lower temperatures. Due to the enhancement of mesoscopic inhomogeneities, the steps of this transition are wider than in the initial transition. The localization length of charge carriers decreases due to an increase in the radiation dose, which indicates a decrease in the spatial distribution of the wave function of charge carriers.

Keywords: high-temperature superconducting cuprates; high-energy electrons; transverse resistivity.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов модулирования состава и топологии дефектного ансамбля современных многокомпонентных сверхпроводящих материалов без изменения их элементного состава является облучение высокоэнергетическими электронами [1].

В случае высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП) облучение высокоэнергетическими электронами, наряду с другими методами внешних экстремальных воздействий позволяют контролируемым образом изменять условия возникновения в системе целого ряда необычных физических явлений, наблюдаемых в ВТСП-материалах в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. К их числу можно отнести флуктуационную и псевдощелевую аномалии, необычные механизмы электро-, тепло- и массопереноса, переходы вида металл-изолятор, некогерентный электротранспорт и др. Именно эти явления считаются ключевыми для понимания микроскопической природы ВТСП, которая остается невыясненной, несмотря на более чем 30-летнюю историю интенсивных экспериментальных и теоретических исследований.

Среди вышеперечисленных явлений влияние облучения на некогерентный поперечный электротранспорт является одним из наименее изученных, а имеющиеся в литературе данные, посвященные этому вопросу, достаточно противоречивы. Это обусловлено, с одной стороны, эксперименталь-

ными трудностями, возникающими при определении механизма переноса заряда поперек базисной плоскости в керамических, пленочных и текстурированных образцах, и недостаточным количеством экспериментальных данных, полученных на монокристаллических образцах высокого качества, с другой стороны.

С учетом вышесказанного в настоящей работе проведено исследование влияния облучения высокоэнергетическими электронами на поперечное электросопротивление оптимально допированных кислородом монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ высокой степени совершенства. Были исследованы температурные зависимости поперечного сопротивления, $\rho_{cs}(T)$, в зависимости от дозы облучения электронами для образцов, сопротивление которых в базисной плоскости исследовано в [2].

Методика эксперимента

Выращивание и термическую обработку исследованных в работе кристаллов выполняли по методике, описанной в [3]. Облучение проводили электронами с энергиями 0.5–2.5 МэВ при $T \leq 10$ К. Дозе облучения $D=10^{18}$ см$^{-2}$ электронами с энергией 2.5 МэВ соответствует усредненная по всем подрешеткам концентрация дефектов 10^{-4} смещ./ат.

Измерение сопротивления проводили методом Монтгомери. Характерные размеры кристаллов для таких измерений составляли $1\times0.3\times0.02$ мм^3, где наименьший размер соответствовал оси c.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости поперечного сопротивления в области сверхпроводящего перехода, $\rho_{cs}(T)$. Видно, что облучение электронами вызывает не только рост сопротивления и снижение температуры сверхпроводящего перехода, но и увеличивает его ширину, а также усложняет форму перехода – уже при дозе $4.3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ переход становится двухступенчатым – см. вставку в рис. 1, где изображены производные, $d\rho_c(T)/dT$, в области сверхпроводящего перехода. Эти производные имеют вид максимумов, температуры которых соответствуют температурам сверхпроводящих переходов, а их ширины (например, на половине высоты), характеризуют ширины СП-переходов. Видно, что после дозы $1.4\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ переход несколько расширяется, сохраняя свою симметрию; после дозы $4.3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ переход может быть представлен как суперпозиция трех или четырех близких максимумов; а после дозы $8.8\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ наблюдаются два максимума, отстоящие друг от друга приблизительно на 1.5 К.

Снижение температуры сверхпроводящего перехода может быть обусловлено не только увеличением кислородного дефицита, но и наличием в образце дефектов в виде немагнитных атомов. В нашем случае снижение T_c из-за облучения электронами с энергией $\geq$1 МэВ может быть связано со смещениями любого из четырех типов атомов – O, Cu, Y или Ba. В исходном состоянии T_c и ширина максимума $d\rho_c(T)/dT$ заданы изначальной комбинацией этих дефектов.

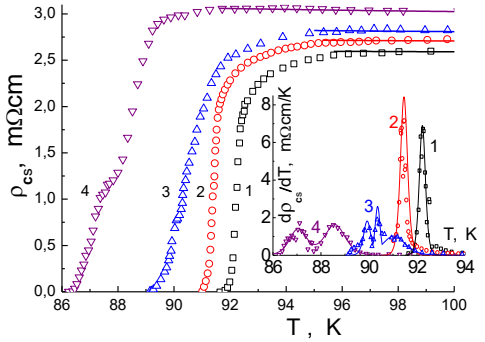


Рис. 1. Температурные зависимости поперечного сопротивления монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ оптимального состава в области сверхпроводящего перехода, $\rho_{cs}(T)$, для различных доз облучения электронами: 1 – исходное состояние; 2 – 1.4; 3 – 4.3 и 4 – $8.8\cdot10^{18}$ см$^{-2}$. Значки – эксперимент, линии – аппроксимации в соответствии с формулой (1). Вставка: температурные зависимости производных, $d\rho_{cs}(T)/dT$, в области сверхпроводящего перехода

Fig. 1. Temperature dependences of the transverse resistance of a single crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ of the optimal composition in the superconducting transition region, $\rho_{cs}(T)$, for various electron irradiation doses: 1 - initial state; 2 - 1.4; 3 - 4.3 and 4 - $8.8\cdot10^{18}$ cm^{-2}. Icons - experiment, lines - approximation in accordance with the formula (1). Inset: temperature dependences of derivatives, $d\rho_{cs}(T)/dT$, in the region of the superconducting transition

Приведенные на рис. 1 экспериментальные данные хорошо аппроксимируются зависимостью

$$\rho_{cN}(T) = \rho_0 \left(\frac{T}{T_0}\right) \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right], \qquad (1)$$

где ρ_0, и T_0 – константы.

Ширина фазового перехода, в частности, сверхпроводящего перехода, определяется неоднородностью образца, например, флуктуациями его состава. Эти неоднородности приводят к возникновению в образце областей со своей локальной температурой перехода, и переход в этих областях происходит независимо от состояния соседних областей. Однородное состояние ВТСП с дефектами является нестабильным – энергетически выгодно разбиение ВТСП на домены размером $l\sim10^{-5}$ см с высокой и низкой проводимостями (металлические области с малыми δ и плохо проводящие области с большими δ). Для случая сегнетоэлектрических фазовых переходов такие области называют областями Кенцига, размер которых также оценивается как $l\sim10^{-5}\div10^{-6}$ см, ($a<<l<<L$, a – постоянная кристаллической решетки, L – размер образца). Можно предположить тогда, что ширина одноступенчатого СП-перехода – ширина одного максимума $d\rho_c(T)/dT$ на половине его высоты – определяется именно такими мезоскопическими флуктуациями концентрации дефектов – кислородных вакансий или смещенных атомов Cu, Y и Ba.

Появление после облучения двухступенчатого СП-перехода (два максимума $d\rho_c(T)/dT$)) свидетельствует о возникновении, по крайней мере, двух макроскопических областей с разными, более низкими, чем в исходном состоянии, температурами

перехода. Ясно, что каждая из этих областей обладает своей шириной перехода, порожденной мезоскопическими флуктуациями концентрации дефектов в этой области.

Отметим, что обращение сопротивления в нуль обусловлено образованием единого сверхпроводящего кластера, простирающегося от одного потенциального контакта до другого и шунтирующего все иные как нормальные, так и сверхпроводящие области, если таковые имеются. Таким образом, облучение электронами привело к возникновению, наряду с мезоскопическими, макроскопических неоднородностей, которые вызвали двухступенчатый СП-переход, сдвинутый в область более низких температур, и ступени которого расширяются по мере увеличения дозы облучения.

Соотношение (1) может описывать как влияние кулоновской щели, так и прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка в диэлектрической фазе нерегулярного массива металлических гранул. В монокристалле $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ аналогом металлических гранул является мезоскопические неоднородности – домены с разными значениями кислородного дефицита δ.

Как поведение, так и величины T_0 в зависимости от дозы облучения электронами полностью согласуется с результатами, полученными при легировании ВТСП-образца $GdBa_2Cu_{3-x}V_xO_{7-\delta}$ ванадием. Такую же аналогию между влиянием облучения и примесями мы наблюдали в [4], сравнивая воздействие на продольное сопротивление монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ облучения электронами с влиянием добавки празеодима. В [2] мы обнаружили увеличение температуры Дебая, θ, монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вследствие облучения электронами. Это увеличение мы связали с изотропизацией фононного спектра из-за образования дефектов, вызванных облучением. В то же время в [2] для продольного сопротивления не наблюдалось ступенчатых переходов ни при каких дозах облучения, то есть после облучения пространственное распределение образовавшихся дефектов в плоскостях слоев осталось макроскопически однородным.

Таким образом, пространственное распределение дефектов, созданных облучением электронами, анизотропно – в плоскостях CuO_2 распределение дефектов макроскопически однородно (наблюдаются только мезоскопические флуктуации), а поперек плоскостей наряду с мезоскопическими флуктуациями, наблюдаются и макроскопические флуктуации концентрации дефектов. Наиболее вероятно, что такие макроскопические области с различной концентрацией дефектов представляют собой плоские образования, параллельные ab-плоскостям монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Заключение

В результате проведенных исследований поперечного сопротивления монокристалла можно сделать следующие выводы:

1. Облучение электронами приводит к возникновению анизотропного распределения дефектов – образуются плоские макроскопические сверхпроводящие области с различным кислородным дефицитом δ (то есть с разными T_c).

2. Макроскопические сверхпроводящие неоднородности вызывают многоступенчатый СП-переход, сдвинутый в область более низких температур; ступени этого перехода шире, чем в исходном переходе из-за усиления мезоскопических неоднородностей.

3. Проводимость поперек плоскостей можно представить как прыжки с переменной длиной в нерегулярном массиве проводящих гранул с разным кислородным дефицитом.

4. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению длины локализации носителей заряда, что указывает на уменьшение пространственного распространения волновой функции носителей заряда.

Библиографические ссылки

1. Rullier-Albenque F., Alloul H., Tourbot R. Influence of Pair Breaking and Phase Fluctuations on Disordered High Tc Cuprate Superconductors. *Physical review letters* 2003; 91(4): 12-17.
2. Vovk R.V., Khadzhai G.Y., Dobrovolskiy O.V. Tuning electric charge scattering in YBCO single crystals via irradiation with MeV electrons. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019; 30(1): 241-245.
3. Оболенский М.А., Бондаренко А.В., Белецкий В.И., Моргун В.Н., Попов В.П., Чеботаев Н.Н. и др. Синтез и физические свойства монокристаллов $YBa_2Cu_3O_7$. *Физика низких температур* 1990; 16(9): 1103-1127.
4. Vovk R.V., Khadzhai G.Y., Dobrovolskiy O.V. Effect of electron irradiation and Pr doping on the charge transport in YBCO single crystals. *Solid State Communications* 2018; 282: 5-8.

References

1. Rullier-Albenque F., Alloul H., Tourbot R. Influence of Pair Breaking and Phase Fluctuations on Disordered High Tc Cuprate Superconductors. *Physical review letters* 2003; 91(4): 12-17.
2. Vovk R.V., Khadzhai G.Y., Dobrovolskiy O.V. Tuning electric charge scattering in YBCO single crystals via irradiation with MeV electrons. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019; 30(1): 241-245.
3. Obolenskiy M.A., Bondarenko A.V., Beletskiy V.I., Morgun V.N., Popov V.P., Chebotaev N.N. et al. Synthesis and physical properties of single crystals $YBa_2Cu_3O_7$. *Fizika nizkikh temperatur* 1990; 16(9): 1103-1127. (in Russian).
4. Vovk R.V., Khadzhai G.Y., Dobrovolskiy O.V. Effect of electron irradiation and Pr doping on the charge transport in YBCO single crystals. *Solid State Communications* 2018; 282: 5-8.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-АЛЮМИНИЯ

Д.А. Голосов[1)], Е.М. Окс[2)], В.А. Бурдовицин[2)], Т.Д. Нгуен[1)],
С.Н. Мельников[1)], С.М. Завадский[1)], Н.А. Каганович[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,*
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, dmgolosov@mail.ru
[2)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,*
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия, oks@fet.tusur.ru
[3)]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Академика Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, nikita.kananovich@gmail.com

Проведены исследования механических и триботехнических характеристик пленок нитрида титана-алюминия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Ti-Al мозаичной мишени в Ar/N_2 смеси газов. Получены зависимости элементного состава, микротвердости, коэффициента трения и объемного износа от концентрации азота в смеси газов в процессе нанесения. При содержании азота 7.4 % получены покрытия с твердостью 1250 HK, коэффициентом трения 0.12 – 0.13 и объемным износом менее 6.3×10^{-11} мм^3 при нагрузке 500 мН. Анализ полученных результатов показал, что наибольшей твердостью и износостойкостью обладают покрытия с недостатком азота в пленках состава $Ti_5Al_{0.6}N$.

Ключевые слова: пленки; износостойкие покрытия; нитрид титана-алюминия; реактивное магнетронное распыление; мозаичная мишень; микротвердость; износостойкость.

MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF TITANIUM-ALUMINUM NITRIDE FILMS

Dmitriy Golosov[1)], Efim Oks[2)], Victor Burdovitsin[2)], Tuyen Nguyen[1)],
Sergei Melnikov[1)], Sergey Zavadski[1)], Nikita Kaganovich[3)]
[1)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,*
6 P. Brovka Str., 220013 Minsk, Belarus, dmgolosov@mail.ru
[2)]*Tomsk State University of Control System and Radioelectronics,*
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, oks@fet.tusur.ru
[3)]*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,*
10 Kuprevich Str., 220141 Minsk, Belarus, nikita.kananovich@gmail.com

Mechanical and tribological characteristics of titanium-aluminum nitride films deposited by reactive magnetron sputtering of a Ti-Al mosaic target in an Ar/N_2 gas mixture were studied. The dependences of the elemental composition, microhardness, friction coefficient and volume wear on the nitrogen concentration in the gas mixture during the deposition process are obtained. When the nitrogen content in the Ar/N_2 gas mixture was 7.4 %, coatings with a hardness of 1250 HK, a friction coefficient of 0.12 – 0.13 and a volume wear of less than 6.3×10^{-11} mm^3 at a load of 500 mN were obtained. An analysis of the results showed that coatings with a nitrogen deficiency in films of composition $Ti_5Al_{0.6}N$ have the greatest microhardness and wear resistance.

Keywords: thin films; wear-resistant coatings; titanium-aluminum nitride; reactive magnetron sputtering; mosaic target; microhardness; wear resistance.

Введение

Эффективным способом повышения срока службы режущего инструмента для высокоскоростной сухой обработки резанием без применения смазочно-охлаждающих жидкостей является нанесение упрочняющих износостойких покрытий [1]. Такие покрытия должны прочно сцепляться с телом инструмента, обладать высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (до 800°C). Традиционно уже несколько десятилетий для повышения срока службы режущего инструмента используются покрытия нитрид титана (TiN). Нитрид титана имеет сравнительно высокую твердость (20 – 30 ГПа) и износостойкость. Главным недостатком нитрида титана является его низкая термическая стойкость. Покрытия TiN окисляются при температурах 500 − 550 °C, что значительно ограничивает область их возможного применения [2]. Одним из способов повышения температурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их механических и триботехнических характеристик является добавление в состав пленок дополнительных легирующих элементов (Al, Cr, Si, Cu, и др.) [3]. При легировании в пленках формируется сложная многофазная нанокристаллическая или аморфная структура, что обеспечивает повышение микротвердости, снижение коэффициента трения и повышение стойкости к окислению при высоких температурах [4]. Значительное повышение эксплуатационных характеристик покрытий нитрида титана достигается при его легировании алюминием. Покрытия $Ti_xAl_{(1-x)}N$ практически не окисляются вплоть до температуры 800 °C [5]. Это обусловлено формированием при повышенных температурах на поверхности покрытия тонкого плотного слоя Al_2O_3, который выполняет роль диффузионного барьера, препятствуя проникновению кислорода в покрытие. Наряду с увеличением коррозионной стойкости легирование алюминием

обеспечивает повышение его твердости и износостойкости покрытий на основе нитрида титана. Одной из последних тенденций развития методов формирования износостойких покрытий является использование для нанесения многокомпонентных тонких пленок, так называемых “мозаичных” мишеней, т.е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. При этом распыление материала идет с одной мишени при одних и тех же условиях. Преимущество метода особенно проявляется в случаях, когда необходимо получить пленки, в состав которых входят элементы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления.

Таким образом, целью работы было исследование особенностей процесса реактивного магнетронного нанесения пленок нитрида титана-алюминия при распылении Ti-Al мозаичной мишени и влияние параметров процесса нанесения на состав, механические и триботехнические характеристики пленок.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев $Ti_xAl_{(1-x)}N$ 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) МАС-80 с мишенью ∅ 80 мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ). Для распыления использовалась составная мозаичная мишень, которая представляла собой Ti основу (99.95 % чистоты) ∅ 80 мм и толщиной 5 мм в которую по диаметру 46 мм впрессованы четыре цилиндрических Al вставки ∅ 6 мм (рис. 2). При этом расчетное отношение соотношение Al/Ti в наносимых пленках должно было составлять 1:9.

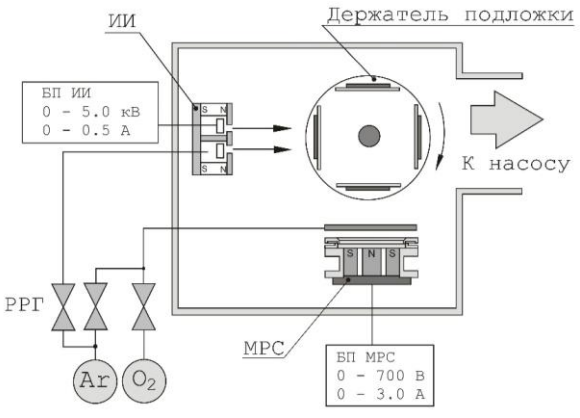


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев нитрида титана-алюминия методом реактивного магнетронного распыления

Fig.1 Experimental setup for deposition of titanium-aluminum nitride films by the method of reactive magnetron sputtering

Пленки $Ti_xAl_{(1-x)}N$ наносились на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. В ходе экспериментов подложки устанавливались 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 2.0×10^{-2} Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянным и составляли соответственно 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

Затем производилось нанесение слоев нитрида титана-алюминия. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление мишени осуществлялось в Ar/N_2 смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял Q_{Ar} = 50 мл/мин. Расход азота изменялся от 0 до 20 мл/мин. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1 (РРГ). Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания постоянного тока мощностью 1.5 кВт. В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным I_t = 1.5 А. При этом напряжение разряда в зависимости от содержания N_2 в смеси газов изменялось от 465 до 510 В. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 15 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла 600 – 800 нм.



Рис. 2. Общий вид Ti-Al мозаичной мишени для реактивного магнетронного нанесения пленок $Ti_xAl_{1-x}N$

Fig. 2. Image of a Ti-Al mosaic target for reactive magnetron deposition of $Ti_xAl_{1-x}N$ films

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Исследования распределения элементного состава покрытий по толщине проводились на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.). Твердость покрытий измерялась с помощью измерителя микротвердости Leika VMHT Mot. Для измерений использовался индентор Кнупа. Измерения производились при нагрузке индентора 15 г и времени сохранения нагрузки 15 с. При измерениях глубина проникновения индентора в пленку не превышала 30 % от толщины пленки, что исключало влияние деформации подложки. Измерения коэффициента трения и объемного износа

пленок проводились на трибометре ТАУ-1Н методом истирания пленки при возвратно поступательном движении контртела в условиях сухого трения (система трения шарик – плоскость). В качестве контртела использовался шарик ∅ 6.3 мм из стали ШХ15. Нагрузка индентора составляла 500 мН, скорость скольжения 2 мм/с, длина двойного прохода 14 мм, количество циклов трения – 1000. Объемный износ покрытия рассчитывался исходя из ширины и длины дорожки трения.

Результаты и их обсуждение

Исследованы зависимости элементного состава пленок от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов в процессе нанесения. На рис. 3 представлены типичные профили распределения элементов по глубине пленки $Ti_xAl_{(1-x)}N$. Пленка нанесена при следующих условиях: Q_{Ar} = 50 мл/мин, Q_{N2} = 2 мл/мин, ток разряда I_t = 1.5 А. Как видно из рисунка распределение концентраций компонентов по глубине имеет равномерный характер. Кроме основных компонентов (Al, Ti, N) в пленке также обнаружено присутствие таких элементов как C, H, Mn, Fe, Cu, Cr. Однако их концентрация составляла менее 1 %. В поверхностных слоях пленок наблюдалось присутствие кислорода, что, по-видимому, связано с наличием адсорбированного воздуха.

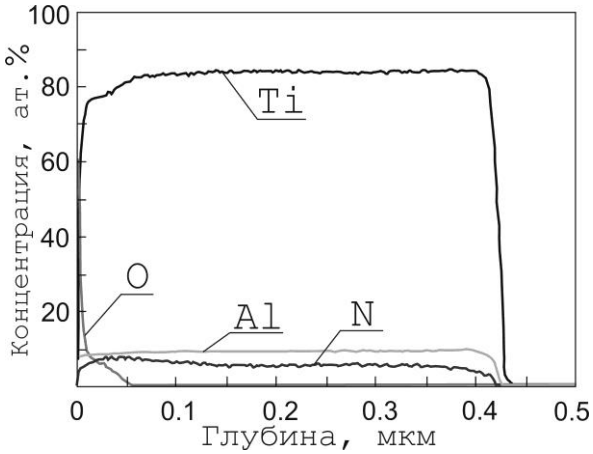


Рис. 3. Распределение концентрации элементов по глубине покрытия $Ti_xAl_{(1-x)}N$ ($Г_{N2}$ = 3.8 %)

Fig. 3. The depth distribution of the elements concentration in the $Ti_xAl_{(1-x)}N$ film ($Г_{N2}$ = 3.8 %)

Анализ зависимостей элементного состава нанесенных пленок от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов ($Г_{N2}$) показал, что содержание азота в пленках увеличивается практически линейно при увеличении $Г_{N2}$ (рис. 4). Причем содержание алюминия в пленке остается примерно постоянным, а увеличение содержания азота достигается за счет уменьшения концентрации титана. Данное поведение, по-видимому, связано с разными скоростями химических реакций образования нитридов титана и алюминия. При реактивном магнетронном распылении для формирования стехиометрического нитрида титана необходимы небольшие концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов, порядка 6 – 8 % [6]. В тоже время формирование стехиометрического нитрида алюминия происходит при концентрациях азота порядка 40 % [7]. Поэтому, при распылении мозаичной мишени при небольших концентрациях азота с мишени распыляется нитрид титана и частично нитиридизированный алюминий.

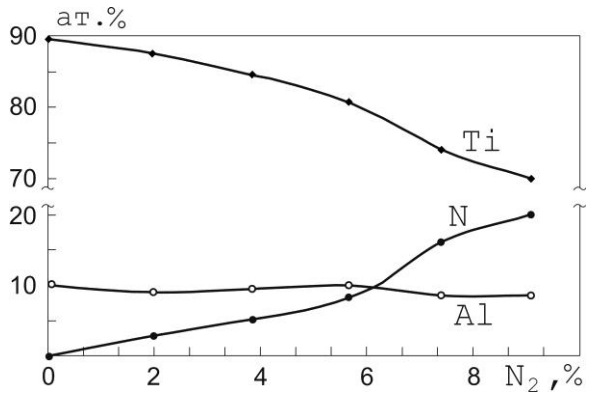


Рис. 4. Зависимость содержания элементов в нанесенной пленке от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов

Fig. 4. The dependence of the element concentration in the deposited film on the nitrogen content in the Ar/N_2 gas mixture

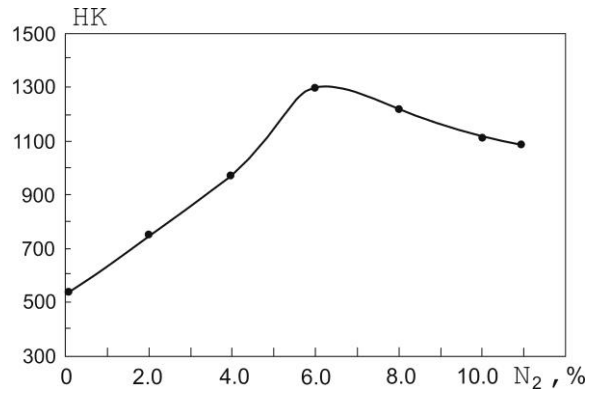


Рис. 5. Зависимость микротвердости по Кнупу пленок нитрида титана-алюминия от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов

Fig. 5. Knoop microhardness of titanium-aluminum nitride films as a function of nitrogen content in Ar/N_2 gas mixture

Исследования триботехнических характеристик пленок в условиях сухого трения показали, что пленки, нанесенные при низком содержании азота (менее 2 %) имели сравнительно высокий коэффициент трения K_T = 0.4 – 0.6 (рис. 6, кривая а). Объемный износ (W) таких пленок составлял 10^{-7} – 10^{-6} мм^3 за двойной проход (рис. 7). При повышении $Г_{N2}$ до 8 % коэффициент трения снижался до 0.12 – 0.25 (кривые *б* – *г*). При этом объемный износ пленок резко снижался до 10^{-9} – 10^{-10} мм^3 за двойной проход. Анализ зависимостей коэффициента трения от пути трения показал, что после начальной приработки пленки имели практически постоянный K_T на всех участках износа, что свидетельствует об отсутствии слоистой структуры покрытий. При концентрации азота 7.4 % получены пленки с K_T = 0.12 – 0.13 и $W = 6.3\times10^{-11}$ мм^3. При дальнейшем увеличении концентрации азота (более 8 %) коэффициент начинал резко увеличиваться и при $Г_{N2}$ > 10 % превышал 1.0 после 50 – 150 циклов трения. Данное поведение связано с разрушением пленки, имеющей большие внутренние напряжения.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная твердость покрытий $Ti_xAl_{(1-x)}N$ достигается при концентрации азота порядка 6 %. Однако минимальный коэффициент трения и объемный износ получены при Γ_{N2} около 7.5 %. Таким образом, можно сделать вывод, что для нанесения износостойких покрытий нитрида титана-алюминия с концентрацией алюминия порядка 10 % предпочтительным является диапазон 6 – 8 % N_2. В данном диапазоне формируются пленки с недостатком азота состава $Ti_5Al_{0.6}N$. Сравнение механических и триботехнических характеристик полученных покрытий нитрида титана-алюминия с традиционным нитридом титана [6] показывает, что легирование алюминием позволяет практически в два раза увеличить микротвердость и износостойкость покрытий.

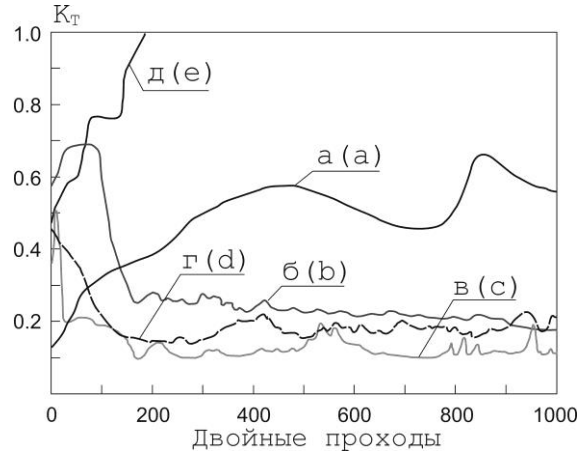


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от пути трения пленок нитрида титана-алюминия, нанесенных при различной концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов: *а* – 0 %, *б* – 2 %, *в* – 3.9 %, *г* – 7.4 %, *д* – 10.7 %

Fig. 6. Dependence of the friction coefficient on the friction path of titanium-aluminum nitride films deposited at different nitrogen content in Ar/N_2 gas mixture: *a* – 0 %, *b* – 2 %, *c* – 3.9 %, *d* – 7.4 %, *e* – 10.7 %

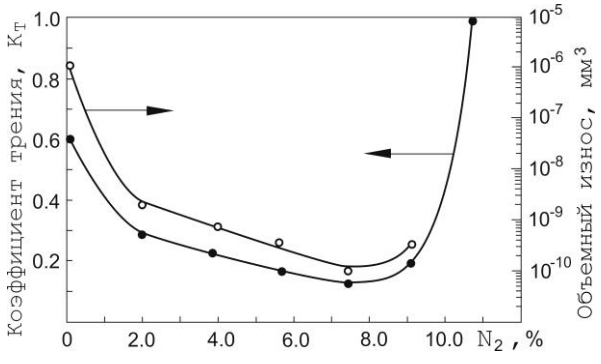


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок нитрида титана-алюминия от процентного содержания азота в Ar/N_2 смеси газов

Fig. 7. Dependence of the friction coefficient and volume wear of titanium-aluminum nitride films on nitrogen concentration in Ar/N_2 gas mixture

Заключение

Установлено, что метод реактивного магнетронного распыления мозаичной мишени является эффективным способом для формирования многокомпонентных износостойких покрытий. Методом реактивного магнетронного распыления Ti-Al мозаичной мишени при содержании азота в Ar/N_2 смеси газов 7.4 % получены износостойкие покрытия с твердостью 1250 HK, коэффициентом трения 0.12 – 0.13 и объемным износом менее 6.3×10^{-11} $мм^3$ при нагрузке 500 мН. Установлено, что наибольшей твердостью и износостойкостью обладают покрытия с недостатком азота в пленках состава $Ti_5Al_{0.6}N$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т18Р-092 и РФФИ в рамках научного проекта №18-58-00004 Бел_а.

Библиографические ссылки

1. Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: a review, *Surf. Coat. Technol.* 2014; 257: 138-153.
2. Chim Y.C., Ding X.Z., Zeng X.T., Zhang S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 2009; 517: 4845-4849.
3. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 1995; 268: 64-71.
4. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000ºC. Advances in Applied Ceramics 2008; 107: 148-154.
5. Kawate M., Hashimoto A.K., Suzuki T. Oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ films. *Surf. Coat. Technol.* 2003; 165(2): 163-167.
6. Ермоленко М.В., Завадский С.М., Голосов Д.А., Мельников С.Н., Замбург Е.Г. Трибологические характеристики покрытий TiN, полученные методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении. *Трение и износ* 2016; 37(3): 369-373.
7. Svadkovski I.V., Zhu Chang, Golosov D.A., Zavatskiy S.M. Mechanical and tribological properties of AlN thin films. *Journal of Xi'an institute of technology* 2006; 26(3): 237-240.

References

1. Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: a review, *Surf. Coat. Technol.* 2014; 257: 138-153.
2. Chim Y.C., Ding X.Z., Zeng X.T., Zhang S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 2009; 517: 4845-4849.
3. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 1995; 268: 64-71.
4. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000ºC. *Advances in Applied Ceramics* 2008; 107: 148-154.
5. Kawate M., Hashimoto A.K., Suzuki T. Oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ films. *Surf. Coat. Technol.* 2003; 165(2): 163-167.
6. Ermolenko M.V., Zavadski S.M., Golosov D.A., Melnikov S.N., Zamburg E.G. Tribologicheskie kharakteristiki pokrytiy TiN, poluchennye metodom reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya pri ponizhennom davlenii [Tribological behavior of TiN films depositid by reactive magnetron sputtering under low pressure]. *Trenie i iznos* 2016; 37(3): 369-373. (in Russian)
7. Svadkovski I.V., Zhu Chang, Golosov D.A., Zavatskiy S.M. Mechanical and tribological properties of AlN thin films. *Journal of Xi'an institute of technology* 2006; 26(3): 237-240.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S

И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, Л.Ю. Леонова, С.В. Асланов
Воронежский государственный университет,
Университетская площадь 1, 39406 Воронеж, Россия, grevtseva_ig@inbox.ru,
ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru, tamara-shatskikh@rambler.ru,
liana.leonova@mail.ru, windmaster7@yandex.ru

Реализованы водные методики синтеза ансамблей коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), меркаптопропионовой кислоты (MPA) и L-цистеином (L-Cys), размерами от 2.0 до 4.5 нм с дисперсией в ансамбле 20-45%. Показано, что смена поверхностного окружения КТ Ag_2S способствует изменению положения максимума спектра люминесценции для близких по размеру КТ Ag_2S/TGA, КТ Ag_2S/2-MPA и КТ Ag_2S/L-Cys, что подтверждает интерфейсную природу центра люминесценции КТ Ag_2S, демонстрируя при этом ключевую роль поверхностного окружения в процессах, обеспечивающих спектрально-люминесцентные свойства КТ. Экспериментально установлена и исследована обратимая фотодеградация ИК люминесценции КТ Ag_2S/TGA под действием возбуждающего излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значения падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К за время 20-100 с. Предположена фотохимическая природа наблюдаемого процесса. Найдены признаки формирования центров безызлучательной рекомбинации вблизи центров ИК люминесценции. Формирующиеся центры распадаются в темноте с энергией активации 0.9 эВ и обеспечивают восстановление интенсивности ИК люминесценции КТ Ag2S на 65-75%. В случае пассивации поверхности КТ Ag_2S молекулами 2-MPA и L-Cys экспериментально обнаружена стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию лазерного излучения. Обнаруженная закономерность обусловлена устранением значительной доли оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Ключевые слова: квантовые точки Ag_2S; ИК люминесценция; поверхностное окружение; меркапто кислоты; фотостабильность спектральных свойств.

INFLUENCE OF INTERFACE ENVIRONMENT ON LUMINESCENT PROPERTIES OF COLLOID Ag_2S QUANTUM DOTS

I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, L.Yu. Leonova, S.V. Aslanov
Voronezh State University, 1 Universitetskay Sq., 39406 Voronezh, Russia, grevtseva_ig@inbox.ru,
ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru, tamara-shatskikh@rambler.ru,
liana.leonova@mail.ru, windmaster7@yandex.ru

Aqueous synthesis techniques of colloidal Ag_2S quantum dots (QDs) assemblies, passivated with thioglycolic acid (TGA), mercaptopropionic acid (MPA) and L-cysteine (L-Cys) molecules with sizes of 2.0 to 4.5 nm and dispersion in the ensemble of 20-45% have been developed. Crystallization of nanoparticles with monoclinic crystal lattice was found using the high-resolution TEM. It was shown that the change of interface environment of Ag_2S QDs provides the change in the luminescence peak position of Ag_2S/TGA QDs, Ag_2S/2-MPA and Ag_2S/L-Cys QDs, which are close in size. This fact confirms the interface nature of Ag_2S QDs center, demonstrating the key the role of interface environment in the processes providing QDs spectral-luminescent properties. The main attention was paid to obtaining new data on the effect of Ag_2S QDs interface environment on the stability of their spectral properties under excitation. The reversible photodegradation of Ag_2S QDs IR luminescence under excitation with the wavelengths of 445, 660 and 808 nm, starting with the incident power value of 10 mW at temperature of 300 K during 20-100 s was experimentally established and investigated. The degradation of IR luminescence intensity slowed down with a decrease in the temperature of Ag_2S/TGA QDs from 300 K to 77 K. It is in favor of a photochemical reaction that causes a decrease in luminescence intensity. The partial dark temperature reduction of Ag2S QDs IR luminescence, which occurs with characteristic activation energies of 0.9 eV indicates the presence of an interfering process. It competes with IR luminescence recovery. In the case of the passivation of Ag_2S QDs interface with 2-MPA and L-Cys molecules, the stability of the spectral-luminescent properties under long-term exposure with laser radiation was experimentally detected. The observed regularity is due to the elimination of a significant fraction of dangling bonds on QD interfaces and localization of charge carriers in QD volume via functional groups of 2-MPA and L-Cys molecules under photoexcitation conditions.

Keywords: Ag_2S quantum dots; IR luminescence; interface environment; mercapto acids; spectral properties photostability.

Введение

В настоящее время актуальной признается разработка и использование коллоидных квантовых точек сульфида серебра (КТ Ag_2S) в качестве люминесцентных маркеров биообъектов для in vitro и in vivo приложений за счет их интенсивной ИК люминесценции в области терапевтического окна прозрачности биотканей (650-1300 нм) [1, 2]. Однако возможность деградации люминесцентных свойств КТ Ag_2S по мере воздействия возбуждающего излучения значительно ограничивает их применимость на практике [3-5]. Решением проблемы фотостабильности люминесцентных свойств КТ Ag_2S может стать подбор поверхностного окружения, в сочетании с инициированием процессов фоторастворения КТ, залечиванием интерфейсных дефектов в условиях фотовозбуждения. В настоящей работе представлены результаты исследова-

ния влияния поверхностного окружения на люминесцентные свойства КТ Ag_2S.

Материалы и методы исследования

Коллоидные КТ Ag_2S были получены в рамках водной одно- и двухкомпонентной методики синтеза. В случае однокомпонентной методики синтеза в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра ($AgNO_3$), а в качестве источника ионов серы и одновременно пассиватора интерфейсов КТ молекулы тиолсодержащих кислот: тиогликолевая кислота (TGA), 2-меркаптопропионовая кислота (2-MPA), L-цистеин (L-Cys). Управление размером частиц, в рамках данного подхода к синтезу, достигали путем вариации температуры в области реакции от 25°C до 95°C и времени выдерживания от 30 минут до 24 часов. Двухкомпонентный подход к синтезу КТ Ag_2S предполагал использование в качестве источника серы сульфида натрия (Na_2S), а в качестве пассивирующего агента молекулы TGA, 2-MPA и L-Cys. В данном случае стадию роста КТ Ag_2S останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления раствора Na_2S в зону реакции. Таким образом, подбор температуры реакции, концентрации реагентов, вступающих в реакцию, скорости введения реагентов, позволило в рамках единой методики синтеза получить близкие по размерам КТ Ag_2S в различном поверхностном окружении и различной структурой интерфейсов (КТ Ag_2S/TGA, КТ Ag_2S/2-MPA и КТ Ag_2S/L-Cys).

Размер коллоидных КТ Ag_2S устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (JEOL 2000FX) показал дифракцию от (031) атомных плоскостей моноклинной решетки Ag_2S (группа симметрии P 21/c).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000$^+$ (Oceanoptics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Oceanoptics). Исследования люминесцентных свойств КТ Ag_2S проводили с помощью с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракцинного монохроматора МДР-4 (ЛОМО). Фотоприемником в ближней ИК области служил высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем. Фотостабильность люминесцентных свойств КТ Ag_2S оценивали по результатам контроля интенсивности свечения в пике люминесценции с течением времени воздействия излучения. Для возбуждения люминесценции лазерные диоды NDV7375 (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 405 нм (200 мВт), LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм (500 мВт), PM-G80 (CST, China) на длине волны 532 нм (400 мВт) и LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 660 нм (200 мВт) и 808 нм (500 мВт).

Результаты и их обсуждение

Для полученных образцов КТ Ag_2S/TGA, КТ Ag_2S/2-MPA и КТ Ag_2S/L-Cys установлено проявление квантово-размерного эффекта в спектрально-люминесцентных свойствах (рис. 1). Показано, что увеличение концентрации серы на интерфейсах КТ Ag_2S независимо от поверхностного окружения (TGA, 2-MPA и L-Cys), способствует размыванию отчетливого экситонного максимума в спектре оптического поглощения, а также увеличению оптической плотности по всему спектру поглощения (рис. 1). Согласно анализу ПЭМ изображений, трансформация спектров поглощения обусловлена увеличением размеров частиц и их дисперсии в ансамбле.

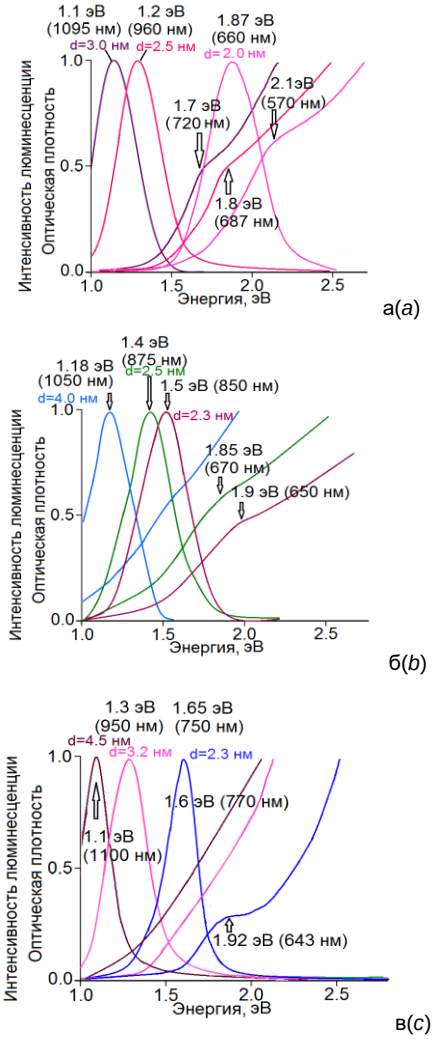


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ Ag_2S/TGA (а), Ag_2S/2-MPA (б) и Ag_2S/L-Cys – (в)

Fig. 1. UV-Vis absorption and luminescence spectra of Ag_2S/TGA QDs (a), Ag_2S/2-MPA (b), Ag_2S/L-Cys – (c)

Изменение положения максимума полосы люминесценции в области 660-1095 нм для КТ Ag_2S/TGA размерами 2.0 – 3.0 нм, в области 875 – 1050 нм для КТ Ag_2S/2-MPA размерами 2.3 – 4.0 нм и в области 750-1100 нм для КТ Ag_2S/L-Cys размерами 2.3 – 4.5 нм происходит за счет размерного эффекта. Различное положение максимума полосы рекомбинационной люминесценции 1095 нм, 875 нм и 750 нм для близких по размеру КТ Ag_2S (~2.5 нм) в зависимости от поверхностного окружения (TGA, 2-MPA и L-Cys, соответственно) подтверждает интерфейсную природу центров люминесценции КТ

Ag_2S. Вероятно, поляризующие действие функциональных групп молекул TGA, 2-MPA и L-Cys, которые также могут входить в состав центров люминесценции, оказывает влияние на положение максимума полосы люминесценции.

Экспериментально установлен факт деградации люминесценции КТ Ag_2S/TGA на 80%, возникающее под действием возбуждающего люминесценцию излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значений падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К, за время порядка 20-100 с (рис. 2). Понижение температуры образцов КТ Ag_2S/TGA до 77 К приводит к заметному замедлению процесса деградации интенсивности ИК люминесценции (рис. 2). Это обстоятельство указывает на то, что деградация ИК люминесценции КТ Ag_2S/TGA происходит за счет фотохимической реакции, вероятно связанной с начальной стадией фотолиза КТ, протекание которой при 77 К затруднено.

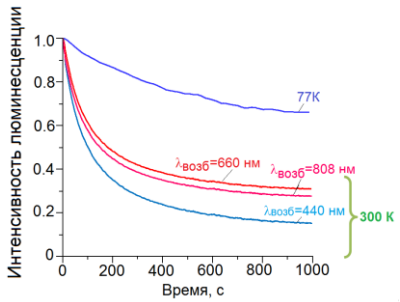


Рис. 2. Стабильность люминесцентных свойств КТ Ag_2S/TGA к воздействию возбуждающего излучения

Fig. 2. Stability of the luminescent properties of Ag_2S/TGA QDs to excitation radiation

Также обнаружено, что процесс деградации люминесценции КТ КТ Ag_2S/TGA является обратимым. Интенсивность люминесценции заметно восстанавливается в темноте с энергией активации 0.9 эВ за 24 часа. Однако восстановление не является полным, что в свою очередь, свидетельствует о фотохимических преобразованиях на интерфейсах, часть из которых не возвращается в исходное состояние. Сокращение времени жизни люминесценции КТ Ag_2S/TGA, наблюдаемое при деградации их ИК люминесценции, также указывает на образование в результате фотохимической реакции новых каналов тушения люминесценции КТ. При этом важно отметить стабильность спектров оптического поглощения, спектров возбуждения люминесценции, а также положения максимума полосы люминесценции КТ Ag_2S/TGA после фотозасветки, что указывает на отсутствие процесса фототравления КТ Ag_2S/TGA в характерных для процесса фотодеградации люминесценции условиях.

В случае пассивации поверхности КТ Ag_2S молекулами 2-MPA и L-Cys экспериментально обнаружена стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию возбуждающего излучения. Обнаруженная закономерность обусловлена устранением значительной доли оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Заключение

Разработан и реализован единый подход к синтезу ансамблей КТ Ag_2S, позволяющий получать близкие по размерам КТ Ag_2S в различном поверхностном окружении (TGA, 2-MPA и L-Cys) и различной структурой интерфейсов. Показано, что смена поверхностного окружения КТ Ag_2S способствует изменению положения максимума спектра люминесценции для близких по размеру КТ Ag_2S/TGA, КТ Ag_2S/2-MPA и КТ Ag_2S/L-Cys, что подтверждает интерфейсную природу центра люминесценции КТ Ag_2S, демонстрируя при этом ключевую роль поверхностного окружения в процессах, обеспечивающих спектрально-люминесцентные свойства КТ. Экспериментально установлена и исследована обратимая фотодеградация ИК люминесценции КТ Ag_2S/TGA под действием возбуждающего излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значения падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К за время 20-100 с. Предположено, что в основе механизма фотодеградации ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S/TGA лежит сложный фотохимический процесс, наблюдаемый вблизи интерфейса КТ. Пассивации поверхности КТ Ag_2S молекулами 2-MPA и L-Cys обеспечивает стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию возбуждающего излучения. Таким образом, смена поверхностного окружения КТ Ag_2S оказывает значительное влияние на стабильность люминесцентных свойств к воздействию излучения, что указывает на участие функциональных групп пассивирующих молекул TGA, 2-MPA и L-Cys в фотостимуляции структурной перестройки интерфейсов КТ. Долгосрочная стабильность люминесцентных свойств КТ Ag_2S/2-MPA и КТ Ag_2S/L-Cys к воздействию возбуждающего излучения может быть обусловлена устранением оборванных связей на интерфейсах КТ Ag_2S и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-32-00497 мол_а.

Библиографические ссылки / References

1. Duman F.D., Hocaoglu I., Ozturk D.G., Gozuacik D., Kiraza A., Acar H.Ya. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag_2S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection. *Nanoscale* 2015;7(26):11352-11362.
2. Zhang Y., Xia J., Li C., Zhou G., Yang W., Wang D., et al. Near-infrared-emitting colloidal Ag_2S quantum dots excited by an 808 nm diode laser. *Journal of Materials Science* 2017; 52(16): 9424–9429.
3. Sun J., Yu W., Usman A., Isimjan T.T., DGobbo S., Alarousu E. et al. Generation of Multiple Excitons in Ag_2S Quantum Dots: Single High-Energy versus Multiple-Photon Excitation. *The Journal of Physical Chemistry Letters 2014;* 5: 659−665.
4. Rempel S.V., Kuznetsova Y.V., Rempel' A.A., Gerasimov E.Y. The irradiation influence on the properties of silver sulfide (Ag_2S) colloidal nanoparticles. *Physics of the Solid State* 2017; 59(8): 1629-1636.
5. Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag_2S quantum dots. *Journal of Luminescence* 2019; 207: 626-632.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ Ar, Kr И Xe НА МИКРОСТРУКТУРУ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Sn–Zn–Bi, ЛЕГИРОВАННЫХ In

О.В. Гусакова[1)], В.Г. Шепелевич[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова,
ул. Долгобродская 23, 220070 Минск, Беларусь, ol.gusakova@gmail.com
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by

Представлены результаты исследования влияния имплантации ионов Ar, Xe и Kr на микроструктуру быстрозатвердевшей фольги сплава Sn-Zn-Bi околоэвтектического состава, легированного In. Показано, что для всех сплавов имплантация приводит к ускоренному выделению включений Zn из пересыщенного твердого раствора. Обнаружено смещение границ зерен фольги сплава Sn – 5.2 мас. % Zn – 3.0 мас. % Bi -11 мас. % In, что приводит к образованию на поверхности ступеней субмикронных размеров. Обнаруженный эффект не наблюдается в однофазном сплаве, содержащем 3 мас. % In. Причиной смещения границ зерен может быть релаксация напряжений, существующих в исходном твердом растворе.

Ключевые слова: *и*мплантация; эвтектические сплавы; высокоскоростное затвердевание; микроструктура; зерно.

EFFECT OF Ar, Kr AND Xe IMPLANTATION ON THE MICROSTRUCTURE OF A RAPIDLY SOLIDFIED Sn – Zn – Bi ALLOYS DOPED BY In

O.V. Gusakova[1)], V.G. Shepelevich[2)]
[1)]*The International Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University,*
23 Dolgobrodskaya Str., 220070 Minsk, Belarus, ol.gusakova@gmail.com
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shepelevich@bsu.by*

The results of the study of the effect of implantation of Ar, Xe and Kr ions with an average energy of 1.0 and 1.75 MeV and a dose of 5×10^{13} ions/cm^2 on the microstructure of the rapidly solidified foil of the near-eutectic Sn-Zn-Bi alloy doped with In are presented. It is shown that implantation leads to an accelerated segregation of zinc inclusions from the supersaturated solid solution and localization of inclusions at the grain boundary for all alloys. The grain structure of the alloy (Sn-Zn-Bi) - 3In is elongated coarse grains of tin-based solid solution and does not change when implanted with heavy ions of medium energy. The feature of changes in the microstructure of the surface of the Sn – 5,2 wt. % Zn – 3,0 wt. % Bi -11 wt. % In foil is the movement of grain boundaries, which leads to the formation of the surface steps of submicron sizes. This effect is not observed in a single-phase alloy containing 3 wt. % In. The reason for the grain boundaries movement can be the relaxation of internal stresses, stimulated both by the formation of point defects during implantation, and local heating of the surface.

Keywords: implantation; eutectic alloys; rapid solidification; microstructure; grain*.*

Введение

Сплавы системы Sn-Zn-Bi эвтектического и около эвтектического составов применяются в качестве бессвинцовых припоев, поскольку обладают температурой плавления максимально близкой к температуре плавления эвтектики Sn-Pb. Поэтому их использование не требует серьезной перестройки технологических процессов пайки. Вместе с тем, существенным недостатком таких припоев является склонность цинка к окислению. Исследуются возможности дополнительного легирования сплава Sn-Zn-Bi индием, что позволяет повысить коррозионную стойкость материала и его растекаемость при одновременном понижении концентрации цинка [1,2]. Повышение коррозионной стойкости достигается использованием специальных методов изготовления припоев, таких как высокоскоростное затвердевание, при котором обеспечивается образование пересыщенного цинком твердого раствора на основе олова. Ранее [4] было показано, что высокоэнергетическая ионная имплантация быстрозатвердевшей фольги сплава Sn-Zn-Bi Xe вызывает распад пересыщенного твердого раствора с выделением висмута. В настоящей работе рассматривается влияние имплантации ионами средних энергий на микроструктуру быстрозатвердевшей фольги сплава Sn-Zn-Bi дополнительно легированного индием. Использование тяжелых ионов позволяет интенсифицировать процессы генерации радиационных повреждений и сократить, таким образом, продолжительность исследований по определению радиационной стойкости материалов монтажных элементов электронного оборудования.

Материалы и методы исследования

В работе исследована микроструктура и зеренная структура быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 5.2 мас. % Zn – 3.0 мас. % Bi (Sn-Zn-Bi) легированной индием с концентрацией 3 и 11 мас. %. Фольга получалась методом сверхбыстрой закалки из расплава, при котором тонкий слой расплава (50-70 мкм) затвердевал после растекания по поверхности вращающегося медного цилиндра-кристаллизатора.

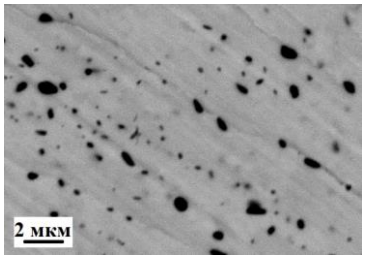
Имплантация Ar, Xe и Kr проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 Астанинского филиала Института Ядерной Физики г. Нур-Султан. В камеру источника на основе электронно-циклотронного резонанса подавался газ Xe или Kr и под воздействием СВЧ-волн с частотою 14.5 ГГц происходила его ионизация. Облучения проводилось с энергией ускорителя 1.0 и 1.75 мэВ/нуклон, достигаемой при работе ВЧ-системы ускорителя на частоте 16.65 МГц с дозой до 5 10^{13} ион/см^2.

Фазовый состав исходных фольг и фольг после имплантации определялся методом рентгеноструктурного анализа Микроструктура, зеренная структура и распределение элементов исследовались с помощью растровой электронной микроскопии, метода дифракции обратно отраженных электронов и рентгеноспектрального микроанализа. Морфология поверхности изучалась с использованием зондовой сканирующей микроскопии.

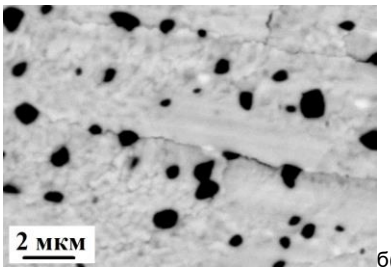
Результаты и их обсуждение

Фазовый состав исходной фольги, контрольной партии и фольги подвергнутой имплантации одинаков и зависит от состава сплава. Быстрозатвердевшая фольга (Sn-Zn-Bi) -3In представляют собой твердый раствор на основе олова, на дифрактограммах присутствуют также слабые пики цинка. При легировании 11 мас. % In фольга затвердевает с образованием трех фаз: твердого раствора на основе олова (β-Sn), твердого раствора на основе соединения Sn_4In (ε-фаза) и фазы цинка.

На рисунке 1 приведена вид исходной микроструктуры поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору, сплава (Sn-Zn-Bi) – 3In.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 1. Микроструктура фольги сплава (Sn-Zn-Bi) – 3In: а – исходная, б – после имплантации Kr (E = 1.75 МэВ, D = 1·10^{13} ион/см^2)

Fig. 1. Microstructure of the foil of alloy (Sn-Zn-Bi) - 3In: a - initial, b - after Kr implantation (E = 1.75 MeV, D = 1·10^{13} ion/cm^2)

На гладкой поверхности различаются дисперсные выделения цинка, которые укрупняются после облучения Kr с энергией 1,75 МэВ и дозой D = 5·10^{13} ион/см^2. Имплантация ионов Xe и Kr с энергией 1 и 1.75 МэВ и дозами D = 1·10^{10} и 5·10^{11}он/см^2 приводит к укрупнению включений цинка и небольшому изменению рельефа поверхности, состоящему в выделении границ мелких зерен. Зеренная структура сплава (Sn-Zn-Bi) – 3In представляет собой вытянутые крупные зерна пересыщенного висмутом, цинком и индием твердого раствора на основе олова с однородным распределением элементов и при имплантации тяжелыми ионами средних энергий не изменяется. На рис. 2 приведено распределение элементов в слое фольги у имплантированной стороны.

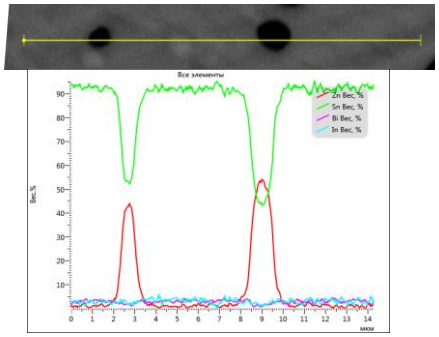
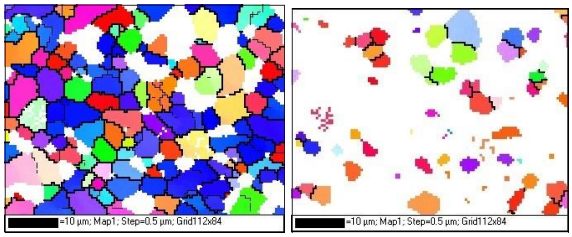


Рис. 2. Микрострукктура и распределение элементов в слое фольги имплантированном Xe (1.75 МэВ D = 1·10^{13}ион/см^2

Fig. 2. Microstructure and distribution of elements in the foil layer implanted by Xe (1.75 MeV D = 1·10^{13}ion/cm^2)

Как установлено в исходной фольге сплава (Sn-Zn-Bi) – 11In образуются фаза твердых растворов на основе олова и на основе соединения Sn_4In, а также включения цинка. Исследования зеренной структуры (рис. 3), показывают, что средний размер зерен олова составляет 3.6 мкм, а Sn_4In – 4.2 мкм, зерна не имеют выраженной ориентации.



а(*a*) б(*b*)

Рис. 3. Зеренная структура исходной фольги сплава (Sn-Zn-Bi) – 11In: а – ε-фаза, б – β-Sn.

Fig. 3. Grain structure of the initial alloy foil (Sn-Zn-Bi) - 11In: a - ε-phase, b - β-Sn.

В процессе имплантации быстрозатвердевшей фольги сплава (Sn-Zn-Bi)-11In наблюдается укрупнение включений цинка, а с увеличение дозы наблюдается их огранка. Особенностью действия имплантации на состояние приповерхностного слоя является обнаруженное выделение границ зерен сплава, как показано на рисунке 4. Поскольку при имплантации ионов низких и средних энергий наблюдается эффект распыления, то для выяснения механизма смещения границ зерен были получена карта распределения элементов на участке фольги после имплантации Xe (E = 1.0 МэВ, D = 1·10^{13} ион/см^2).

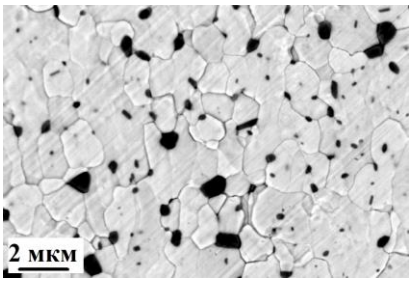


Рис. 4. Микроструктура поверхности фольги сплава (Sn-Zn-Bi) – 11In после имплантации ионов Ar (E = 1.0 МэВ, D = $1 \cdot 10^{13}$ ион/см^2)

Fig. 4. Microstructure of the surface of the alloy foil (Sn-Zn-Bi) - 11In after implantation of Ar ions (E = 1.0 MeV, D = $1 \cdot 10^{13}$ ion/cm^2)

На рис. 5 представлены микроструктура (а) и карта распределения индия в фольге (Sn-Zn-Bi)-11In. Светлые участки на карте распределения индия соответствуют зернам фазы Sn_4In. Сравнительный анализ микроструктуры поверхности и распределения элементов показывает, что заглубленные зерна А и Б на электронном изображении (рис. 5а) принадлежат разным фазам. На карте распределения индия (рис. 5б) участок А-темный, соответствует фазе β-Sn, участок Б- светлый, что соответствует высокому содержанию In в ε-фазе.

Исследования, проведенные с помощью зондовой сканирующей микроскопии, позволили установить, что высота ступеней зерен составляет несколько десятков нанометров (рис. 6).

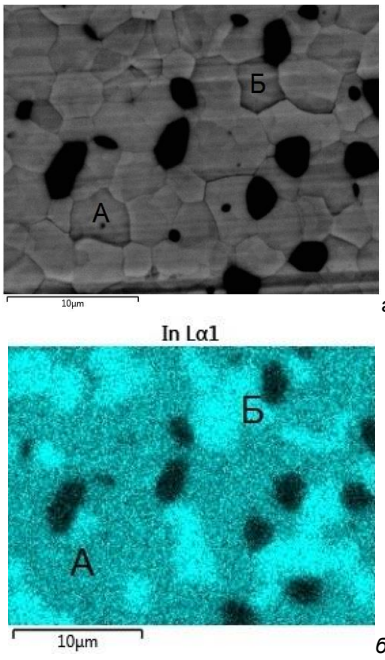
Представленные результаты исследований позволяют предположить, что обнаруженное смещение границ зерен обусловлено радиационно стимулированной релаксацией напряжений в пересыщенных твердых растворах фольг. Фактором, влияющим на скорость протекания процесса, может быть также локальное повышение температуры образцов при имплантации. Дополнительным подтверждением предложенного механизма смещения границ зерен может быть появление их огранки при увеличении энергии и массы имплантируемых ионов, как показано на рисунках 4 и 5.

Заключение

Установлено, что имплантация тяжелых ионов Ar, Xe и Kr со средней энергией до дозы $5 \cdot 10^{13}$ ион/см^2 в быстрозатвердевших фольгах сплавов системы Sn-Zn-Bi-In ускоряет выделение цинка из пересыщенного твердого раствора, а в двухфазных сплавах приводит к движению границ зерен в результате релаксации внутренних напряжений.

Библиографические ссылки

1. Seung Wook Yoon, Jeong Ryong Soh, Hyuck Mo Lee and Byeong-Joo Lee. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder Sn-Bi-In-Zn system. *Acta mater.* 1997; 45(3): 951-960.
2. Hari Kumar, Patrick Wollants. Thermodynamic optimization of the lead-free solder system Bi–In–Sn–Zn. *Journal of Alloys and Compounds.* 2003; 360(1):98-106.
3. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов системы Sn–Zn–Bi–In. *Физика металлов и металловедение*. 2018; 119(5): 10–17.



а(*a*)

б(*b*)

Рис. 5. Микроструктура (а) и карта распределения индия в фольге сплава (Sn-Zn-Bi) – 11In, после имплантации Xe (E = 1.75 МэВ, D = $5 \cdot 10^{13}$ ион/см^2)

Fig. 5. Microstructure (a) and indium distribution map in the foil of alloy (Sn-Zn-Bi) - 11In, after Xe implantation (E = 1.75 MeV, D = $5 \cdot 10^{13}$ ion/cm^2)

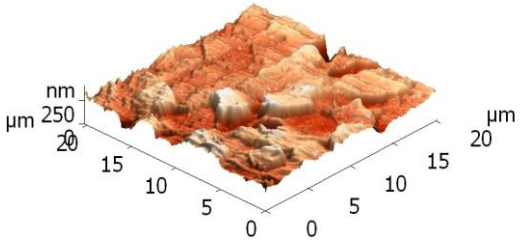


Рис. 6. Морфология поверхности фольги сплава (Sn-Zn-Bi) – 11In, после имплантации Kr (E = 1.75 МэВ, D = $5 \cdot 10^{13}$ ион/см^2)

Fig. 6. The morphology of the surface of the foil of alloy (Sn-Zn-Bi) is 11In, after implantation of Kr (E = 1.75 MeV, D = $5 \cdot 10^{13}$ ion / cm^2)

References

1. Seung Wook Yoon, Jeong Ryong Soh, Hyuck Mo Lee and Byeong-Joo Lee. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder Sn-Bi-In-Zn system. *Acta mater.* 1997; 45(3): 951-960.
2. Hari Kumar, Patrick Wollants. Thermodynamic optimization of the lead-free solder system Bi–In–Sn–Zn. *Journal of Alloys and Compounds.* 2003; 360(1):98-106.
3. Gusakova O.V., Shepelevich V.G. Mikrostruktura bystrozatverdevshih splavov sistemy Sn–Zn–Bi–In. *Fizika metallov i metallovedenie* 2018; 119(5): 10–17. (In Russian).

ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

В.А. Доросинец
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, dorosinets@bsu.by

Обработка пленки манганита $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ импульсами лазерного излучения приводит к деградации ее электрофизических свойств за счет образования дефектов преимущественно на границе кристаллитов. Для модифицированных излучением пленок характерно понижение значения температуры Кюри, изменение знака температурного коэффициента сопротивления при температуре $T_м$ = 24 К, а также гистерезис на кривых температурной зависимости сопротивления *R(T)* и магнитосопротивления *R(B)* в области низких температур. Дополнительно на кривых *R(B)* можно выделить две компоненты, соответствующие различным механизмам магнитного упорядочения. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках трехслойной модели антиферромагнетик – промежуточный слой – ферромагнетик. Установлено, что доминирующим механизмом, определяющим температурную зависимость сопротивления для температур $T < T_м$ является электрон-электронное взаимодействие.

Ключевые слова: манганит; электрон-электронное взаимодействие; спиновое стекло; граница зерен; антиферромагнетик; ферромагнетик.

DEGRADATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MANGANITES UNDER EXPOSURE TO RADIATION

V.A. Dorosinets
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, dorosinets@bsu.by

The degradation of the electrophysical properties of textured $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ films when exposed to a series of radiation pulses from a Ti:Al_2O_3 laser (λ = 780 nm) with a power of 10 mW has been investigated. The following changes are characteristic of radiation-modified films: a decrease in the Curie temperature T_C; flattening of the peak in the temperature dependence of the resistance *R(T)* corresponding to the transition from the para- to ferromagnetic state; spin-glass state at low temperature. A significant feature is a resistance upturn at a temperature $T_м$ = 24 K, as well as the hysteresis of the magnetoresistance curves *R(B)*. Two components of the *R(B)* can be distinguished: a rapid fall in the initial part, which at *B* = 0.082 T is replaced by a weaker dependence. Since the described features of the *R(T)* and *R(B)* curves are characteristic of polycrystalline manganites, it is assumed that as a result of laser treatment, defects (oxygen vacancies) are formed mainly at the crystallite boundaries, creating highly disordered layers with antiferromagnetic ordering. Defects inside crystallites of lower density lead to phase seporation with the formation of a spin glass state. The experimental results are interpreted in the framework of the antiferromagnet - intermediate layer – ferromagnet three-layer model. The temperature dependence of the change in resistance difference $\Delta R(T) = R(T) - R(T_м)$ in this temperature range is inversely proportional to $T^{1/2}$ and is described by a quantum correction to the classical electrical conductivity due to electron-electron interaction. The presence of two layers with different degrees of ferromagnetic ordering explains the hysteresis on the *R(B)* curves and the two-component appearance of these curves.

Keywords: manganite; electron-electron interaction; spin glass; grain boundary; antiferromagnet; ferromagnet.

Введение

Всплеск интереса к перовскитоподобным манганитам в последнее время обусловлен их использованием в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов из-за их высокой электрохимической активностью по отношению к восстановлению кислорода, химической стабильностью и совместимость с YSZ-электролитом [1].

В связи с этим актуальной задачей представляется исследование стабильности манганитов при воздействии различных видов излучений, что может сказаться на эффективности и долговременности работы топливных элементов на их основе. В данной работе приводятся результаты исследования изменения электропроводности и магнитосопротивления пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ в результате воздействия серии лазерных импульсов, на основании которых возможно сделать выводы о природе структурных изменений, вызванных излучением.

Методика эксперимента

Тонкие эпитаксиальные пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ толщиной 200 нм наносились на подложки Mg0 лазерным напылением с использованием стандартной методики [2]. Полученные текстурированные пленки согласно данным электронной микроскопии и спектрам рентгеновской дифракции однофазны со средним размеров кристаллитов 100 нм. Высокая температура Кюри (T_C = 230 К) и металлическое ферромагнитное состояние, отсутствие гистерезиса при измерении намагниченности при охлаждении в магнитном поле (FC) или без поля (ZFC) свидетельствуют о высоком, сравнимом с монокристаллическими образцами, качестве пленок. Пленки подвергались воздействию серии импульсов излучения лазера Ti:Al_2O_3 (λ=780 нм) мощностью 10 мВт, в результате чего наблюдалась последовательная деградация электрофизических свойств пленок: уменьшение значения T_C, размытие пика на кривой температурной зависимости сопротивления *R(T)*, соответствующего переходу из пара- в ферромагнитное состояние, наблюдение состояния спинового стекла при измерении в режимах FC и ZFC. Измерения температурных зависимостей сопротивления *R(T)* и магнитосопротивления *R(B)*, проводилось в криостате замкнутого цикла Cryogenics, позволяющем варьировать температуру образца в интервале от 2-300 К, а также

создавать магнитные поля до 8 Тл.

Результаты и их обсуждение

Особенностью представленной в данной работе модифицированной излучением пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ является расширение интервала проявления значительного магнитосопротивления на низкотемпературную область и перегиб на кривой *R(T)* в этой области при некотором значении температуры T_M. Поскольку такие особенности характерны для манганитов различного состава со структурными дефектами и достаточно основательно исследовались многими авторами, представляется возможность, на основании измерений *R(T)* и *R(B),* разработать модель модификации пленок манганитов излучением.

Для низкотемпературного участка кривой *R(T)* характерно изменение знака температурного коэффициента сопротивления. Приложение магнитного поля не устраняет эту особенность, как должно происходить в теории двойного обмена при выстраивании полем спинов ионов марганца. Дополнительно, при измерении *R(T)* в магнитном поле наблюдается гистерезис в области низких температур: сопротивление понижается после первоначального охлаждения от комнатной до гелиевой температуры.

Анализ кривых позволяет выделить 2 компоненты зависимости сопротивления от магнитного поля: существенный сдвиг всей кривой *R(T)* в сторону меньших сопротивлений и изменение формы кривой в температурной области ниже температуры минимума сопротивления T_M. На рис. 1 для большей детализации второго вклада представлены зависимости изменения сопротивления относительно сопротивления $R(T_M)$, снятые в режиме предварительного охлаждения без магнитного поля.

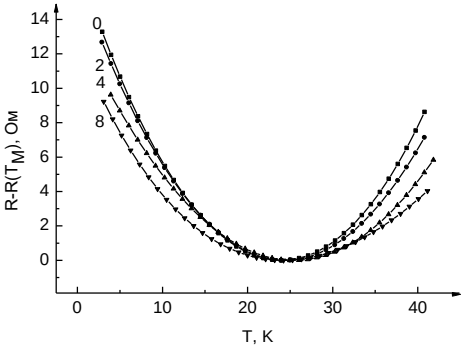


Рис. 1. Температурная зависимость второй компоненты *R(B)*. Цифры на кривых указывают значения индукции магнитного поля в Тл

Fig. 1. Temperature dependence of the second component of the *R(B)*. The curve numbers indicate the values of the magnetic induction in T

Как видно из рис.1 положение точки минимума практически не зависит от магнитного поля и составляет 24 К при отсутствии магнитного поля и 24.2 К для B = 8 Тл. Изменение сопротивления для второй компоненты в диапазоне магнитных полей 0-8 Тл при T =3 К составляет 30% или менее 3% от полного изменения сопротивления.

На кривых магнитосопротивления для температур ниже T_M после охлаждения образца без магнитного поля также наблюдается гистерезис, причем его величина растет при понижении температуры. Для получения безгистерезисной кривой *R(B)* требуется проведение по крайней мере двух циклов сканирования магнитного поля от 0 до 8 Тл и в обратном направлении, причем значение R для фиксированной температуры также уменьшается. Анализ кривых *R(B)* на рис. 2 позволяет также выделить две компоненты: быстрой для интервала изменения магнитного поля 0 – 0.082 Тл и медленной за пределами этого интервала.

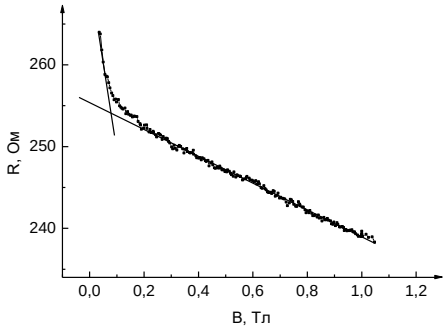


Рис. 2. Начальный участок кривой *R(B)* при T = 10 К в отсутствии гистерезиса

Fig. 2. The initial part of the curve *R(B)* at T = 10 K in the absence of hysteresis

Изменение знака температурного коэффициента сопротивления при низких температурах в перовскитоподобных манганитах характерно для поликристаллических образцов, тонких пленок, механически деформированных за счет рассогласования параметров кристаллических решеток манганита и подложки, при нарушении стехиометрии и т.д.

Для объяснения явления изменения знака температурного коэффициента сопротивления при низких температурах предлагается ряд механизмов: спин-поляризованное туннелирование (SPT) через антиферромагнитно связанные ферромагнитные гранулы, эффект Кондо, оба типа квантовых поправок к электропроводности (слабая локализация и электрон-электронное взаимодействие), перколяция в режиме фазового распада магнитной системы и комбинации нескольких вышеприведенных механизмов.

В большинстве случаев механизм SPT является доминирующим. Хотя значение T_M = 24 К для SPT из [3] соответствует значению для исследованной пленки, двумя основными признаками реализации этого механизма являются сдвиг значения T_M в сторону меньших температур и сглаживание кривых, приводящее к практическому исчезновению особенности в рассматриваемом диапазоне магнитных полей. Из рис. 1 очевидно, что сдвиг в низкотемпературную область отсутствует, а сглаживание незначительно. Эффект Кондо наблюдается при внедрении атомов магнитных элементов в немагнитную проводящую матрицу, тогда как для исследованного образца характерно коллективное ферромагнитное взаимодействие, лишь искажаемое создаваемыми излучением дефектами. Слабая локализация возникает вследствие интерференции волновых функции электронов в результате

последовательности упругих рассеиваний на дефектах. Подавление слабой локализации магнитным полем также исключает ее доминирующую роль в рассматриваемом эффекте.

Исключая таким образом, остальные предложенные механизмы приходим к заключению, что наиболее реалистичной интерпретацией изменения знака температурного коэффициента сопротивления является квантовая поправка к классической теории Друде за счет электрон-электронного взаимодействия. При доминировании данного механизма температурная зависимость изменения сопротивления для трехмерного случая подчиняется зависимости $\Delta R \sim T^{-1/2}$, что подтверждается представлением кривых на рис. 1 в данном масштабе. Максимальное совпадение экспериментальных и теоретических кривых достигается при включении малых вкладов от слабой локализации и классического механизма рассеяния электронов на примеси.

Отличительной особенностью исследованного модифицированного излучением образца является наличие гистерезиса сопротивления при приложении магнитного поля. В литературе приводятся лишь единичные случаи такого поведения. Сходными электрофизическими свойствами обладают поликристаллы состава $(La_{0.5}Eu_{0.5})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ [4]. Зависимость степени проявления эффекта от размера гранул позволило авторам установить определяющую роль границ в появлении особенности на кривой *R(T)* при низких температурах, а в качестве доминирующего механизма предполагать SPT. Для объяснения гистерезисных явлений помимо области границы с антиферромагнитным упорядочением и гранул с ферромагнитным упорядочением предполагалось наличие промежуточного слоя в магнитонеустойчивом состоянии, переходящего в ферромагнитное состояние при приложении магнитного поля.

Данная модель может быть лишь частично применена для объяснения процессов электропроводности в исследованной пленке. Действительно, эта трехслойная модель позволяет объяснить гистерезисные явления для кривых *R(T)* и *R(B)* и двухкомпонентную зависимость кривой *R(B)* на рис. 2. Однако отсутствие зависимости T_M и слабая зависимость второй компоненты магнитосопротивления на рис. 1 от магнитного поля противоречат представлениям механизма SPT. В предлагаемой нами модели граница кристаллитов оказывается сильно разупорядоченной под воздействием излучения. Большая концентрация дефектов подавляет механизм двойного обмена в данной области и препятствует ферромагнитному упорядочению, а также способствует проявлению механизма электрон-электронного взаимодействия и в меньшей степени слабой локализации. Характерное для пленки состояние спинового стекла для температур ниже T_M однозначно свидетельствует о фазовом распаде внутри кристаллитов. В этом случае приложение магнитного поля приводит к последовательному переходу части нанокластеров с парамагнитным или антиферромагнитным упорядочением в ферромагнитное металлическое состояние и, как следствие, к расширению путей протекания по ферромагнитной фракции и понижению сопротивления образца. Причем кинетика этого процесса различается для областей в объеме гранулы и в слое, граничащем с границей, что приводит к двухкомпонентному виду зависимости на рис. 2.

Таким образом, можно заключить, что при обработке пленок лазерным излучением процесс формирования дефектов наиболее выражен на границах нанокристаллитов, что приводит к формированию граничных областей с антиферромагнитным упорядочением. При этом внутри кристаллитов концентрация дефектов ниже и реализуется состояние спинового стекла. В качестве создаваемых излучением дефектов мы предполагаем вакансии кислорода.

Заключение

Исследование кривых температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, подвергнутых воздействию импульсов лазерного излучения, позволяет определить доминирующие механизмы электропроводности. Электрофизические свойства модифицированных пленок подобны свойствам поликристаллических образцов в результате формирования границ зерен. Таким образом, можно заключить, что деградация заключается в скоплении дефектов (вакансий кислорода) преимущественно в области границ кристаллитов.

Библиографические ссылки / References

1. Kendal K., Kendal M. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century Fundamentals, Design and Application. Elsevier; 2016. 520 p.
2. Dorosinets V., Richter P., Mohler E., Roskos H.G., Jakob G. Picosecond energy relaxation in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. *Physica B: Condensed Matter* 2004; 359-361: 1297-1299.
3. Auslender M., Karkin A.E., Rozenberg E., Gorodetsky G. Low-temperature resistivity minima in single-crystalline and ceramic La0.8Sr0.2MnO3: Mesoscopic transport and intergranular tunneling. *J. Appl. Phys*. 2001; 89(11): 6639-6641.
4. Shaykhutdinov K.A., Popkov S.I., Semenov S.V., Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Sablina K.A., et al. Low-temperature resistance and magnetoresistance hysteresis in polycrystalline $(La_{0.5}Eu_{0.5})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. *J. Appl. Phys*. 2011; 109(5): 053711-6.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТИТАНА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Д.Б. Золотухин[1)], Е.М. Окс[1), 2)], А.В. Тюньков[1)], Ю.Г. Юшков[1)], С.М. Завадский[3)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия*
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия*
[3)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь*
zolotukhinden@gmail.com, oks@fet.tusur.ru, *tyunkov84@mail.ru*, *yushkovyu@mail.ru, szavad@bsuir.by*

Представлены результаты исследований влияния температуры поверхностного слоя технически чистого титана на процессы электронно-лучевого азотирования в форвакуумном диапазоне давлений. Результаты растровой микроскопии показали, что с увеличением температуры азотирования возрастает содержание азота в образце, при этом неоднородность распределения атомов азота не превышает 1.5%. Увеличение доли азота в образце подтверждается рентгеноструктурным анализом. По мере увеличения температуры содержание фазы α-титана изменяется содержание фаз нитрида титана с гексагональной, тетрагональной и кубической решеткой. Установлено, что электронно-лучевое азотирование в области повышенных давлений обеспечивает существенное снижение скорости износа.

***Ключевые слова*:** азотирование титана; электронный пучок; форвакуумный диапазон давлений; скорость износа; влияние энергии электронов.

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF ELECTRON-BEAM NITRIDING OF TITANIUM IN THE FORVACUUM PRESSURE RANGE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ITS SURFACE

Denis Zolotukhin[1)], Efim Oks[1), 2)], Andrey Tyunkov[1)], Yuriy Yushkov[1)], Sergey Zavadsky[3)]
[1)]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia*
[2)]*High Current Electronics Institute SB RAS, 2/3 Academichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*
[3)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus*
zolotukhinden@gmail.com, oks@fet.tusur.ru, *tyunkov84@mail.ru*, *yushkovyu@mail.ru, szavad@bsuir.by*

The results of studies of the influence of the temperature of the surface layer of technically pure titanium on the processes of electron-beam nitriding in the fore-vacuum pressure range are presented. The results of raster microscopy showed that with an increase in the nitriding temperature, the nitrogen fraction in the sample increases, while the non-uniformity of the distribution of nitrogen atoms does not exceed 1.5%. The increase in the proportion of nitrogen in the sample is confirmed by x-ray diffraction analysis. As the temperature increases, the content of the α-titanium phase decreases and the content of the phases of titanium nitride with a hexagonal, tetragonal, and cubic lattice increases. It is established that electron beam nitriding in the higher pressures provides a significant decrease in wear resistance.

***Keywords*:** nitriding of titanium; electron beam; fore vacuum pressure range; wear rate; the influence of the beam energy.

Введение

Одним из эффективных методов улучшения функциональных свойств титановых сплавов является метод диффузионного насыщения поверхности азотом. К данному методу относятся газовое, жидкостное азотирование, азотирование в солевых растворах и ионно-плазменное азотирование.

Среди известных видов азотирования ионно-плазменное азотирование выгодно отличается малым временем технологического процесса, отсутствием загрязнения окружающей среды, низким потреблением газа и энергии, что обуславливает широкое применение плазменного азотирования для улучшения твердости, коррозионной стойкости, износостойкости различных видов сталей и титана. Для осуществления процесса плазменного азотирования сталей и титана могут быть эффективно использованы как различные формы газового разряда [1, 2], так и низкоэнергетические электронные пучки [3, 4].

Особенностью работ [3, 4] является функционирование электронных пучков в диапазоне давлений газовой среды от 0.1 до 1 Па и энергий электронного пучка, близких к значениям максимума сечения диссоциации молекул азота электронным ударом через возбужденные состояния, что, по мнению авторов, является ключевым фактором в обеспечении диффузионного насыщения обрабатываемой поверхности.

Форвакуумные плазменные источники электронов, функционирующие в диапазоне давлений 1-100 Па, позволяют эффективно осуществлять процессы азотирования поверхности титана [5] при значении энергии электронного пучка (единицы

кэВ), значительно превышающих значение максимума сечения диссоциации молекул азота электронным ударом.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выявление роли температуры обрабатываемой поверхности в процессе азотирования титана с использованием электронного пучка в форвакууме на свойства приповерхностных азотированных слоев титана.

Схема и параметры экспериментов

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Электронный пучок генерировался форвакуумным плазменным источником электронов, функционирующим в постоянном режиме. Конструкция, принцип работы, параметры и характеристики электронного источника подробно изложены в [5].

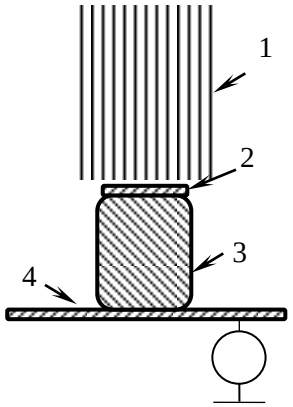


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – электронный пучок; 2 – титановый образец; 3 – танталовый тигель; 4 – коллектор

Fig. 1. Scheme of the experiment: 1 – electron beam; 2 – titanium sample; 3 – tantalum crucible; 4 – collector

При распространении электронного пучка *1* к образцу *2* в среде азота генерировалась пучковая плазма, являющаяся источником атомов и ионов как атомарного, так и молекулярного азота. Образец помещался на танталовый тигель *3* и коллектор *4,* находившийся под потенциалом земли. Диаметр коллектора составлял 95 мм. Внешний диаметр пучка контролировался током коллектора. Начало спада тока коллектора определяло максимальный диаметр пучка в процессе азотирования.

Источником нагрева образцов являлся электронный пучок. Температура образца контролировалась бесконтактным оптическим пирометром фирмы Raytek. Рабочая камера предварительно откачивалась до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па турбомолекулярным насосом nEXT300D со скоростью откачки 300 л/с, после чего в камеру напускался азот до давления 5 Па.

В качестве материала образцов использовался титан марки ВТ1-0 толщиной 3 мм и диаметром 20 мм. Сторона образца, подвергающаяся воздействию электронного пучка, шлифовалась на абразивной бумаге, а затем перед установлением в вакуумную камеру протиралась этиловым спиртом. Дополнительно поверхность образца подвергалась ионному травлению в среде аргона в течение 20 минут.

Ток пучка в процессе азотирования поддерживался постоянным и составлял 100 мА, длительность азотирования – 60 минут. Температура поверхности образца регулировалась изменением плотности мощности электронного пучка и составляла 700 ˚С, 820 ˚С, 920 ˚С, 1020 ˚С.

Методика исследования

Элементный состав образцов изучался в растровом электронном микроскопе Hitachi S3400N, оснащенном приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker X'Flash 5010.

Рентгенофазовый анализ (РФА) состава модифицированного слоя проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с монохроматизированным CuKα-излучением в геометрии прямого пучка. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Измерения триботехнических характеристик при комнатной температуре проводились с использованием трибометра TRIBOtester. Тестируемый образец подвергался воздействию сферического наконечника, выполненного из карбида вольфрама, с нагрузкой 2 Н.

Результаты и их обсуждение

Результаты электронной микроскопии представлены на рис. 2. Показано, что в модифицированных слоях, в основном, присутствуют азот и титан, и только в образце, азотированном при температуре 1020 ˚С содержится в небольшом количестве кислород.

700 ˚С

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%]	orm. at.%]	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	424	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1246	6,298561	6,051689	18,04584	1,368617
Titanium	22	K-series	70143	97,78082	93,94831	81,95416	2,759263
			Sum:	104,0794	100	100	

820 ˚С

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%]	orm. at.%]	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	1173	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2223	9,257984	8,781241	24,75949	1,736218
Titanium	22	K-series	86919	96,17113	91,21876	75,24051	2,703479
			Sum:	105,4291	100	100	

920 ˚С

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%]	orm. at.%]	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	951	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1962	8,979626	8,635194	24,41884	1,73377
Titanium	22	K-series	72756	95,00908	91,36481	75,58116	2,682207
			Sum:	103,9887	100	100	

1020 ˚С

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%]	orm. at.%]	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	605	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2160	11,32565	11,04106	28,12856	2,132391
Oxygen	8	K-series	191	3,848971	3,752254	8,36876	1,52414
Titanium	22	K-series	59193	87,40294	85,20669	63,50268	2,473042
			Sum:	102,5776	100	100	

Рис. 2. Результаты электронной микроскопии

Fig. 2. Electron microscopy results

Следует отметить, что неоднородность распределения азота вдоль диаметра образцов не пре-

вышает 1.5 %. С увеличением температуры азотирования возрастает содержание азота в приповерхностных слоях.

Учитывая, что глубина проникновения первичных электронов при элементном анализе составляет несколько мкм, то это означает формирование слоя нитрида, близкого к стехиометрическому с кубической решеткой. Обращает на себя внимание тот факт, что количество азота в образцах, азотированных при температурах, близких к температуре α-β трансформации титана (820 и 920 ˚С), практически одинаково. Данное обстоятельство, на наш взгляд, также связано с образованием на поверхности образца (920 ˚С) нитрида титана с кубической решеткой, что, как известно, затрудняет диффузию азота в поверхностные слои титана. Данное предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл.1).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа

Table 1. X-ray diffraction results

Температура образца, ˚С	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас.%	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d*10^{-3}$
1020	TiN_164	42	a = 2.9667 c = 4.7781	57	0.7
	TiN_225	48	a = 4.2348	33	1.2
	Ti_2N_136	10	a= 4.9396 c = 3.0384	>100	0.3
920	TiN_164	72	a = 2.9662 c = 4.7636	32	0.8
	TiN_225	16	a = 4.2516	47	0.9
	Ti_2N_136	12	a = 4.9720 c = 3.0436	56	0.5
820	TiN_164	88	a = 2.9609 c = 4.7456	67	3.6
	TiN_225	6	a = 4.2599	69	0.6
	Ti_2N_136	6	a = 4.9200 c = 3.0512	67	2.3
700	Ti_194	55	a = 2.9458 c = 4.7115	>100	0.3
	TiN_164	40	a = 2.9548 c = 4.7160	54	0.7
	TiN_225	<1	-	-	-
	Ti_2N_136	5	a = 4.9471 c = 3.0501	36	1.7

Видно, что содержание фазы нитрида титана с кубической решеткой увеличивается с увеличением температуры и ее содержание становится существенным при температуре выше 820 ˚С. Кроме фазы нитрида титана с кубической решеткой в образцах содержатся фазы нитрида титана с гексагональной и тетрагональной решеткой. Отсутствие фазы α-титана при температурах выше 700 ˚С означает увеличение протяженности азотированного слоя с увеличением температуры.

Результаты трибологических исследований представлены в табл. 2. Увеличение температуры азотирования приводит к уменьшению скорости износа поверхности азотированных образцов и значительному увеличению их шероховатости. Стоит отметить, что в результате азотирования электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений при любой температуре образца скорость износа исходной поверхности титана уменьшается многократно.

Таблица 2. Результаты трибологических исследований

Table 2. Tribological results

Образец	Скорость износа, $мм^3/Нм \cdot 10^{-5}$	R_a, мкм
Исходный	120	0.4
700 ˚С	4.9	0.2
820 ˚С	0.4	0.3
920 ˚С	0.5	1.4
1020 ˚С	0.3	2.2

Заключение

Таким образом, при азотировании с использованием электронного пучка, генерированного в форвакуумном диапазоне давлений, температура образца оказывает существенное влияние как на структурные свойства, так и на эксплуатационные свойства модифицированного поверхностного слоя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-58-00004 Бел_а.

Библиографические ссылки

1. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом. *Письма в журнал технической физики* 2005; 31(13): 24-30.
2. Vershinin, D.S., Smolyakova, M.Y. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding. *Journal of Surface Investigation* 2012; 6(1): 159-164.
3. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали. *Журнал технической физики* 2012; 82(3): 88-93.
4. Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. Surface modification of steel surfaces by electron beam excited plasma processing. *Vacuum* 2009; (83): 497-500.
5. Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B. и др. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface and Coatings Technology* 2019; 358(25): 726-731.

References

1. Akhmadeev Yu.Kh., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Schanin P.M. Nitriding of technical-purity titanium in hollow-cathode glow discharge. *Technical Physics Letters* 2005; 31(7): 548-550.
2. Vershinin, D.S., Smolyakova, M.Y. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding. Journal of Surface Investigation 2012; 6(1): 159-164.
3. Gavrilov N.V., Men'shakov A.I. Effect of the electron beam and ion flux parameters on the rate of plasma nitriding of an austenitic stainless steel. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics* 2012; 57(3): 399-404.
4. Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. Surface modification of steel surfaces by electron beam excited plasma processing. *Vacuum* 2009; (83): 497-500.
5. Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B. и др. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface and Coatings Technology* 2019; 358(25): 726-731.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ БОРИРОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Ю.Ф. Иванов[1)], А.Д. Тересов[1)], Е.А. Петрикова[1)], О.В. Иванова[2)], Д.А. Романов[3)]
[1)]*Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской Академии наук, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, yufi55@mail.ru; tad514@yandex.ru; elizmarkova@yahoo.com*
[2)]*Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634002 Томск, Россия, ivaov2017.ivanova@yandex.ru*
[3)]*Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова 42, 654007 Новокузнецк, Россия, romanov_da@physics.sibsiu.ru*

Целью исследований является разработка комплексной методики кратного повышения механических и трибологических свойств стали, заключающейся в электровзрывном легировании поверхностного слоя титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком. В качестве материала исследований была использована нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т. Электровзрывное легирование образцов стали осуществляли на установке ЭВУ 60/10. В качестве легирующего элемента использовали титан и бор при различном соотношении масс титана и бора. Облучение легированного слоя стали осуществляли на установке «СОЛО» низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком субмилли- микросекундной длительности воздействия. В результате выполненных исследований установлено, что комплексное модифицирование стали приводит к формированию многофазной структуры, максимальное содержание боридов титана в которой достигает 82 масс. %, характеризующейся высокими значениями микротвердости и износостойкости, превосходящими соответствующие характеристики исходной стали в 7 раз и 9 раз, соответственно.

Ключевые слова: сталь; электровзрывное легирование; импульсный электронный пучок; структура; свойства.

DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE METHOD OF BORATING STAINLESS STEEL BY CONCENTRATED ENERGY FLOWS

Yu.F. Ivanov[1)], A.D. Teresov[1)], E.A. Petrikova[1)], O.V. Ivanova[2)], D.A. Romanov[3)]
[1)]*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (IHCE SB RAS), 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru; tad514@yandex.ru; elizmarkova@yahoo.com*
[2)]*Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya Sq., 634002 Tomsk, Russia, ivaov2017.ivanova@yandex.ru*
[3)]*Siberian State Industrial University, 42 Kirov Str., 654007 Novokuznetsk, Russia, romanov_da@physics.sibsiu.ru*

At present, boration is a promising method of chemical-heat treatment of metals and alloys, including steels. The most extended methods of boration are the saturation of the surface of a part or product with boron in gaseous, liquid and solid media in terms of industrial applications. More rarely, the boron saturation is performed directly during the casting of parts. At the stage of development are methods of thermo-cyclic boration, electron beam boration and boration using laser beams. It should be noted that forming boron gas mixtures are explosive, which imposes restrictions on the use of this technique. The limited use of borating in powders and pastes is due to the high labor-intensiveness and high cost of the processes, the difficulty of forming a certain structure and phase composition of hardened layer and the properties of core of part. The purpose of these studies is to develop an comprehensive methodology for multiply increase in mechanical and tribological properties of steel, consisting of alloying the surface layer of the material with a plasma flow resulting from an electric explosion of a titanium foil, on the surface of which a sample of amorphous boron powder was placed at the first stage. At the second stage of the modification, the alloyed steel was irradiated with an intense pulsed electron beam. The research material was AISI 321 stainless steel, widely used in industry. Electroexplosive alloying of steel samples was carried out on an EVU 60/10 setup. Titanium and boron were used as the alloying element at various mass ratios of titanium and boron. The alloyed steel layer was irradiated at the SOLO setup with a low-energy intense submilli- microsecond pulsed electron beam. As a result of the studies performed, it was established that the comprehensive modification of steel leads to the formation of a multi-element multiphase structure containing titanium, iron and chromium borides. The maximum content of titanium borides in the modified steel layer reaches 82 mass. %. It was shown that the modified steel is characterized by high values of microhardness and wear resistance, exceeding the corresponding characteristics of the original steel by 7 times and 9 times, respectively.

Keywords: steel; electroexplosive doping; pulsed electron beam; structure; properties.

Введение

Одним из наиболее эффективных и распространенных способов поверхностного упрочнения металлопродукции является химико-термическая обработка (ХТО) [1]. Методы ХТО позволяют получать в сравнительно тонком поверхностном слое высокие твердость, коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость и т.д. Перспективным методам ХТО в настоящее время является борирование [2]. Наиболее распространенными, в плане промышленного применения, методиками борирования являются насыщение бором в газооб-

разной, жидкой и твердой средах [2]. Перспективным для освоения является процесс жидкостного безэлектролизного борирования, который позволяет в широких пределах конструировать одно- или многофазную структуру поверхностного слоя и придавать заданные свойства сердцевине (от отожженного до закаленного состояния) 3]. Существенно реже насыщение бором производится непосредственно при отливке деталей [4]. На стадии развития находятся методы термоциклического борирования [5], электронно-лучевого борирования [6] и борирования с использованием лучей лазера [7]. Данный способ борирования по своему механизму является модификацией способа борирования из твердофазных насыщающих обмазок при химико-термической обработке [8]. Наиболее равномерное и однородное проникновение бора в поверхностный слой металла реализуется при использовании метода газового борирования. Борирование деталей производится в среде газов, содержащих оксиды, галогениды и водородные соединения бора. Выделяющийся при термическом разложении газов атомарный бор оседает на поверхности изделий и диффундирует вглубь металла. Следует отметить, что формирующиеся борирующие смеси газов взрывоопасны, что накладывает ограничения на применение данной методики. Ограниченное применение борирования в порошках и пастах обусловлено высокой трудоемкостью и дороговизной процессов, трудностью формирования определенной структуры и фазового состава упрочненного слоя и свойств сердцевины. В заключение отметим, что бориды и борсодержащие материалы, в том числе и стали, нашли широкое применение в реакторостроении, что обусловлено большим сечением захвата нейтронов у атомов бора [9]. Успешным оказывается использование его для создания промежуточного слоя при соединении керамики с металлом. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик борирования являются длительность процесса (десятки часов), высокая температура (1000–1200 ^{0}C) и низкий уровень экологичности.

В последние десятилетия получили развитие новые методы упрочнения и защиты поверхности материалов, основанные на использовании концентрированных потоков энергии: импульсных плазменных струй [10], в частности, электровзрывное легирование (ЭВЛ) и электровзрывное напыление (ЭВН) покрытий [11]. Их суть заключается в формировании необходимых структурно-фазовых состояний и свойств поверхностных слоев путем обработки металлов и сплавов плазменными струями продуктов электрического взрыва проводников. Гибкие возможности управления процессом упрочнения при изменении технологических параметров, конструктивная простота и надежность оборудования, позволяют говорить о перспективности дальнейших научных разработок в этой области.

Перспективным направлением развития способа электровзрывного напыления композиционных материалов на основе карбидов, нитридов, боридов и т.д. является модифицирование покрытий высокоинтенсивными электронными пучками. Разработка и создание энергокомплексов, позволяющих генерировать электронные пучки, обладающие большими (по сравнению с лазерами) возможностями для контроля количества подводимой энергии, большим коэффициентом полезного действия, возможностью создания большей площади воздействия концентрированного потока энергии на обрабатываемый материал, меньшими коэффициентами отражения энергии, более высокой концентрацией энергии в единице объема материала, а соответственно, и большими возможностями перевода материала в неравновесное структурно-фазовое (нанокристаллическое, в отдельных случаях аморфное) состояние, дает возможность использовать электронные пучки в качестве эффективного инструмента для модификации поверхности металлов и сплавов [12].

Целью настоящей работы является апробация методики кратного повышения механических и трибологических свойств нержавеющей стали, заключающейся в комплексном воздействии, сочетающем электровзрывное легировании титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности.

Материалы и методы исследования

В качестве материала исследований была использована нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72), имеющая следующий химический состав (вес. %): до 0.12 C – (17-18) Cr – (9-11) Ni - 0.8 Ti - до 2 Mn – до 0.8 Si -до 0.3 Cu – до 0.02 S – до 0.036 P (Fe – остальное). Образцы имели форму пластинок размерами 10x10x5 мм. На первом этапе обработку поверхности стали осуществляли методом электровзрывного легирования на электровзрывной установке ЭВУ 60/10 [11]. В качестве электропроводящего материала использовали фольгу технически чистого титана марки ВТ1-0. Навеска порошка бора располагалась на фольге титана. Использовали порошок аморфного бора (В-99В-ТУ 1-92-1549, В > 99%, диаметр частиц (0.5-5) мкм. Параметры электровзрывного легирования: плотность мощности воздействия 2,2 ГВт/м^2; длительность импульса воздействия 100 мкс; масса фольги титана изменялась в пределах от 360.7 мг до 455.2 мг; масса порошка бора изменялась в пределах от 50 мг до 87.5 мг. На втором этапе проводили облучение модифицированной поверхности стали низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком микро- субмиллисекундной длительности воздействия [13] при следующих параметрах: плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см^2 и 20 Дж/см^2, длительность импульса воздействия пучка электронов 200 мкс и 50 мкс, количество импульсов 3 имп. Выбор режима облучения был основан на результатах моделирования температурного поля.

Исследование структуры силумина в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000), оптической (Микровизор металлографический μVizo-MET-221) и сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (приборы JEM-2100F и ЭМ-125) электронной микроскопии. Анализ элементного состава образцов осуществляли методами SEM

(STEM)/EDAX. Свойства модифицированного слоя характеризовали, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 1 Н) и износостойкость (прибор TRIBOtechnik; условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 4 мм, скорость вращения образца 2.5 см/с, нагрузка на индентор 10 Н, количество оборотов 8000). Износостойкость поверхностного слоя материала рассчитывали после проведения профилометрии образовавшегося трека.

Результаты и их обсуждение

Сталь 12Х18Н10Т в исходном состоянии (прокат и дополнительный отжиг при 1273 К (2 часа) с последующим охлаждением в масле), как показали исследования, выполненные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, является поликристаллическим агрегатом. Кристаллиты (зерна) преимущественно имеют неравноосную форму. Средний поперечный размер зерен 14.6 мкм (поперечный размер реальных зерен изменяется в пределах от 5.0 мкм до 33.6 мкм); средний продольный размер зерен 41 мкм (продольный размер реальных зерен изменяется в пределах от 13.5 мкм до 86.4 мкм). Наряду с этим, в исследуемой стали выявлены группы сравнительно мелких зерен, средние размеры которых 3.1 мкм (размер реальных зерен в группе изменяется в пределах от 1.0 мкм до 5.4 мкм). Усредняя размеры зерен (учитывая продольные и поперечные размеры, а также размеры мелких зерен), получили некоторый средний размер зерен стали 19.6 мкм (размер реальных зерен в стали изменяется в пределах от 1.0 мкм до 86.4 мкм).

Методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг установлено, что в зернах исходной стали присутствуют микродвойники и дислокации (рис. 1).

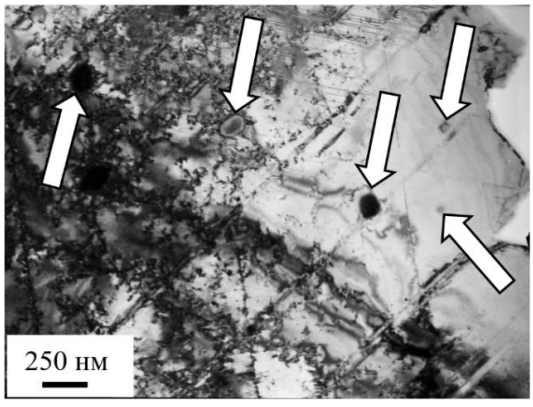


Рис. 1. Структура стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии

Fig. 1. The structure of steel AISI 321 in the initial state

Скалярная плотность дислокаций, формирующих сетчатую субструктуру или субструктуру дислокационного хаоса, составляет $4.8 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Фазовый состав стали характеризуется наличием частиц карбида на основе хрома типа $M_{23}C_6$. Частицы, имеющие глобулярную форму, распределены хаотически в объеме зерна (рис. 1, частицы указаны стрелками) и в стыках границ зерен. Средний размер частиц 167 нм (размер реальных частиц изменяется в пределах от 30 до 430 нм). Частицы, располагающиеся вдоль границ зерен, имеют форму протяженных прослоек.

Комплексная обработка стали, сочетающая электровзрывное легирование и облучения модифицированной поверхности электронным пучком, сопровождается формированием рельефной структуры, содержащей микрократеры и микротрещины (рис. 2).

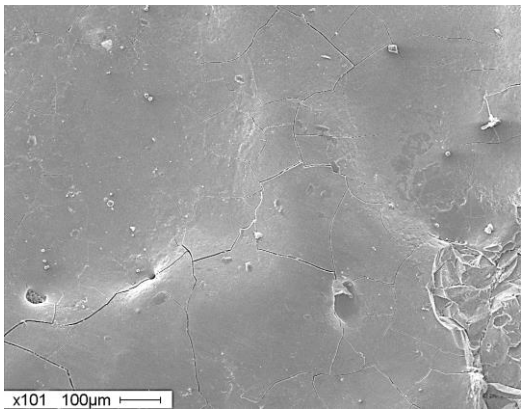


Рис. 2. Структура поверхности стали 12Х18Н10Т после модифицирования

Fig. 2. The surface structure of steel AISI 321 after of modification

Химический состав модифицированного слоя стали определяли методами микрорентгеноспектрального анализа. Характерное изображение энергетических спектров и результаты количественного анализа приведены на рис. 3. Анализируя результаты, представленные на рис. 3, можно отметить высокое относительное содержание бора в поверхностном слое модифицированной стали.

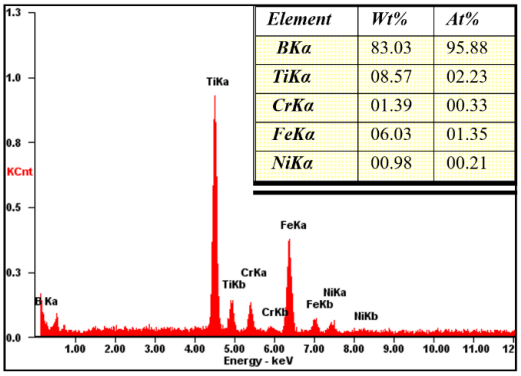


Рис. 3. Энергетические спектры поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т после модифицирования

Fig. 3. Energy spectra of the surface layer of steel AISI 321 after of modification

Фазовый состав модифицированного слоя стали изучали метода рентгеноструктурного анализа. Пример рентгенограммы, полученной с поверхностного слоя модифицированной стали, представлен на рис. 4. Установлено, что поверхностный слой модифицированной стали является многофазным агрегатом и содержит, наряду с другими фазами, бориды титана состава TiB и TiB_2. Относи-

тельное суммарное содержание боридов титана увеличивается с ростом массы фольги титана и навески порошка бора и достигает максимальных значений, равных 82 масс. %.

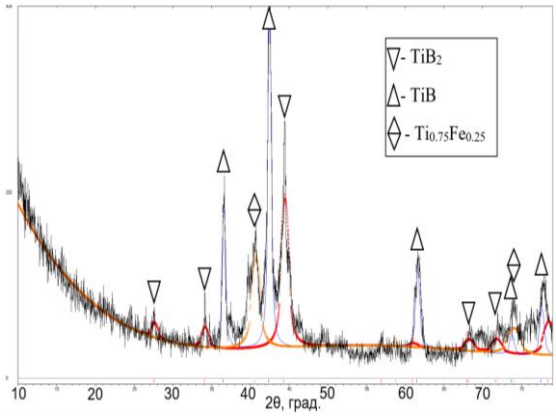


Рис. 4. Участок рентгенограммы поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т после модифицирования

Fig. 4. X-ray diffraction plot of the surface layer of steel AISI 321 after of modification

Установлено, что твердость и износостойкость стали после модифицирования достигает значений, превышающих твердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз. Коэффициент трения модифицированной стали близок к коэффициенту трения стали в исходном состоянии.

Заключение

Осуществлена апробация методики кратного повышения механических и трибологических свойств нержавеющей стали 12Х18Н10Т, заключающейся в комплексном воздействии, сочетающем электровзрывное легировании титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Выявлено формирование многофазного поверхностного слоя, относительное содержание боридов титана в котором достигает 82 масс. %. Установлено, что твердость и износостойкость модифицированного слоя стали достигает значений, превышающих твердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00183).

Библиографические ссылки

1. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. Москва: Изд. МГТУ им Баумана; 1999. 400 с.
2. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. Минск: Беларусь; 1981. 205 с.
3. Цих С. Г., Мартынов В. Н., Шкляр Н. Е. Жидкостное борирование. *Ритм* 2015; (8): 26-28.
4. Lovering D. G. Molten Salt Technology. New York: Plenum Press; 1982. 530 p.
5. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термоциклического борирования. Барнаул: Изд-во АлтГТУ; 2000. 2016 с.
6. Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М. Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме. *Вестник Бурятского государственного университета* 2011; (3): 195-199.
7. Kulka, M.; Pertek, P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. *Appl. Surf. Sci.* 2003 214: 278-288.
8. Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. и др. Способ электронно-лучевого борирования стали и чугуна. *Патент РФ № 2186872*; 2002. БИ №22.
9. Палеха В.А., Гетьман А.А. Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике. *Литье и металлургия* 2017 91 (3): 91-94.
10. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. Москва: Круглый год; 2001. 528 с.
11. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ; 2007. 301 с.
12. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques" p. 205-240. / Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
13. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. *Laser and Particle Beams* 2003; 21: 243-248.

References

1. Arzamasov B.N., Bratuhin A.G., Eliseev Ju.S., Panajoti T.A. Ionnaja himiko-termicheskaja obra-botka splavov [Ionic chemical heat treatment of alloys]. Moskva: Izd. MGTU im Baumana; 1999. 400 s. (In Russian).
2. Voroshnin L.G. Borirovanie promyshlennyh sta-lej i chugunov [Industrial steel and iron casting]. Minsk: Belarus'; 1981. 205 s. (In Russian).
3. Cih S. G., Martynov V. N., Shkljar N. E. Zhidkostnoe borirovanie [Liquid boronization]. Ritm 2015; (8): 26-28. (In Russian).
4. Lovering D. G. Molten Salt Technology. New York: Plenum Press; 1982. 530 p.
5. Gur'ev A.M., Kozlov Je.V., Ignatenko L.N., Popova N.A. Fizicheskie osnovy termociklicheskogo bori-rovanija [Physical basis of thermocyclic boronation]. Barnaul: Izd-vo AltGTU; 2000. 2016 s. (In Russian).
6. Dasheev D.Je., Smirnjagina N.N., Haltanova V.M. Osobennosti jelektronno-luchevogo borirovanija nizkouglerodistyh stalej v vakuume [Features of electron-beam boronation of low-carbon steels in vacuum]. Vestnik Burjatskogo gosudarstvennogo universiteta 2011; (3): 195-199. (In Russian).
7. Kulka, M.; Pertek, P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. *Appl. Surf. Sci.* 2003 214: 278-288.
8. Semenov A.P., Sizov I.G., Smirnjagina N.N. i dr. Sposob jelektronno-luchevogo borirovanija stali i chuguna [Method of electron beam boring of steel and cast iron]. Patent RF № 2186872; 2002. BI №22. (In Russian).
9. Paleha V.A., Get'man A.A. Bor. Svojstva i prime-nenie v jadernoj jenergetike [Properties and applications in nuclear power]. Lit'e i metallurgija 2017 91 (3): 91-94. (In Russian).
10. Gribkov V.A., Grigor'ev F.I., Kalin B.A., Jakushin V.L. Perspektivnye radiacionno-puchkovye tehno-logii obrabotki materialov [Perspective radiation-beam technologies for processing materials]. Moskva: Kruglyj god; 2001. 528 s. (In Russian).
11. Bagautdinov A.Ja., Budovskih E.A., Ivanov Ju.F., Gromov V.E. Fizicheskie osnovy jelektrovzryvnogo legirovanija metallov i splavov [Physical bases of electroexplosive doping of metals and alloys]. Novokuzneck: SibGIU; 2007. 301 s. (In Russian).
12. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques" p. 205-240. / Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
13. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. *Laser and Particle Beams* 2003; **21**: 243-248.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОМУ МНОГОЦИКЛОВОМУ МОДИФИЦИРОВАНИЮ

Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, О.С. Толкачев, М.Е. Рыгина
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской Академии наук, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия,
yufi55@mail.ru, lopatin@opeee.hcei.tsc.ru, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru, l-7755me@mail.ru

Целью работы является разработка методики кратного повышения механических и трибологических свойств сплава Al-Si, заключающейся в многоцикловой обработке в едином вакуумном пространстве поверхностного слоя материала, сочетающей в одном цикле формирование системы «пленка (металл)/(силумин) подложка» и последующее облучение поверхности интенсивным импульсным электронным пучком. В качестве материала исследований был использован сплав Al-Si марки АК12. Обработку силумина проводили на установке «КОМПЛЕКС». В качестве легирующего элемента использовали титан. Толщина напыляемой пленки титана в каждом цикле обработки 0.5 мкм. Количество циклов легирования 1, 5 и 10. Процесс поверхностного легирования заключался в последовательной реализации следующих видов обработки материала: ионная очистка и нагрев в аргоновой плазме несамостоятельного дугового разряда с накаленным и полым катодами с подачей отрицательного смещения на образец (начальный нагрев образцов до заданной температуры, очистка и активация обрабатываемой поверхности); плазмо-ассистированное электродуговое нанесение металлической (при использовании аргоновой плазмы) пленки; электронно-пучковая обработка системы «пленка (титан)/(силумин) подложка» с использованием низкоэнергетичного интенсивного импульсного электронного пучка микросекундной длительности. В результате выполненных исследований установлено, что многоцикловое легирование силумина титаном приводит к растворению в поверхностном слое толщиной до 50 мкм включений кремния и интерметаллидов, формированию субмикро- нанокристаллической многофазной структуры, характеризующейся высокими значениями микротвердости и износостойкости, превосходящими соответствующие характеристики литого силумина в 1.4 и 15 раз.

Ключевые слова: силумин; плазма; импульсный электронный пучок; структура; свойства.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SILUMIN AFTER ELECTRON-ION-PLASMA MULTY-CYCLE MODIFICATION

Yu.F. Ivanov, I.V. Lopatin, O.C. Tolkachev, M.E. Rygina
Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (IHCE SB RAS), 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia
yufi55@mail.ru, lopatin@opeee.hcei.tsc.ru, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru, l-7755me@mail.ru

Low cost and adaptability of silumin allows its intensive using in various industries. The hardness and wear resistance of silumin are increasing with silicon concentration increasing in the alloy, however, this increases the fragility of the material. The aim of the work is to develop a technique for multiplying of the mechanical and tribological properties of an Al-Si alloy. The technique combines the formation of the “film (metal)/(silumin) substrate” system with the subsequent surface irradiation by the intense pulsed electron beam in the one vacuum cycle. The research material was used AK12 Al-Si alloy. The silumin processing of was carried out on the "COMPLEX" setup. Titanium was used as the alloying element. The titanium deposited film thickness in each processing cycle was 0.5 microns. The number of cycles of doping 1, 5 and 10. The process of the surface alloying is consisted of the sequential implementation of the following types of material processing: ion cleaning and heating in an argon plasma of a non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes and specimens negative biasing (initial specimens heating, cleaning and treated surface activation); plasma-assisted (using argon plasma) vacuum arc deposition of the metal film; electron-beam processing of the “film (titanium)/substrate (silumin)” system by low-energy intense pulsed electron beam with a duration of tens of microseconds. As a result of the studies, it was established that multi-cycle titanium alloying of silumin leads to silicon and intermetallic inclusions dissolution in the surface layer up to 50 μm thick, forming a submicro- and nano- crystalline multiphase structure. Along with the initial state phases (aluminum and silicon), the structure contains titanium aluminides (TiAl and TiAl3), the number of which reaches up to 56 wt. %. The modified material is characterized by high values of microhardness and wear resistance, which exceed the corresponding characteristics of cast siluminin by 1.4 and 15 times.

Keywords: silumin; plasma; pulsed electron beam; structure; properties.

Введение

Силумины – это сплавы на основе алюминия с кремнием. Содержание кремния в готовом изделии из силумина, как правило, изменяется в пределах от 4 % до 22 % от общего объема [1, 2]. Силумины в настоящее время являются одним из наиболее востребованных сплавов на основе алюминия. Низкая стоимость в сочетании с технологичностью дает возможность широко использовать силумины в промышленности. Изделия из силуминов применяются в машиностроении (поршни, детали для корпуса, цилиндры двигателя), авиастроении (блоки цилиндров, поршни для охлаждения, авиационные узлы), аэрокосмической технике (детали с низким значением температурного коэффициента линейного расширения и высоким уровнем механических свойств), при изготовлении газотурбинного оборудования (генераторы, теплообменники) и многие другие области современной промышленности [1, 2]. Служебные характеристики силумина во многом определяются концентрацией в сплаве кремния. Чем выше процент содержания кремния, тем более твердым и износостойким получается сплав, однако, при этом повышается хрупкость де-

тали и изделия. Последнее обусловлено формированием на стадии кристаллизации сплава включений игольчатой (пластинчатой) формы кремния и интерметаллидов больших (сотни микрометров) размеров, присутствие микро- и макропор [3].

Целью настоящей работы является разработка методики кратного повышения механических и трибологических свойств сплава Al-Si, заключающейся в многоцикловой обработке в едином вакуумном пространстве поверхностного слоя материала, сочетающей в одном цикле формирование системы «пленка (металл)/(силумин) подложка» и последующее облучение поверхности интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности.

Материалы и методы исследования

В качестве материала исследований был использован сплав Al-Si марки АК12 (ГОСТ 1583-93), относящийся к эвтектическим силуминам и имеющий следующий химический состав (вес. %): (10-13)Si -до 1.5Fe -до 0.5Mn -до 0.1Ti -до 0.6Cu -до 0.1Zr -до 0.1Mg –до 0.3Zn (Al – основа, процентное содержание Al (84.3-90). Образцы имели форму пластинок размерами 20x20x8 мм. Перед модифицированием (далее по тексту: «исходное состояние») силумин находился в литом (литье в кокиль) состоянии. Обработку силумина проводили на установке «КОМПЛЕКС», спроектированной и изготовленной в ИСЭ СО РАН [4]. Данная установка позволяет реализовывать в разных комбинациях в едином вакуумном пространстве следующие виды обработки поверхности: ионную очистку и нагрев в аргоновой плазме несамостоятельного дугового разряда с накаленным и полым катодами с подачей отрицательного смещения на образец (начальный нагрев образцов до заданной температуры, очистка и активация обрабатываемой поверхности); плазмо-ассистированное электродуговое нанесение металлических (при использовании аргоновой плазмы) пленок или керамических твердых и сверхтвердых покрытий (при использовании реакционно способной плазмы); электронно-пучковую обработку низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком микро- субмиллисекундной длительности воздействия; насыщение поверхностного слоя модифицируемого материала газовыми элементами (азот, углерод, кислород). В качестве легирующего элемента использовали титан. Толщина напыляемой пленки титана в каждом цикле обработки 0.5 мкм. Количество циклов легирования 1, 5 и 10.

Исследование структуры силумина в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000), оптической (микровизор металлографический μVizo-MET-221), сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100F) электронной микроскопии. Анализ элементного состава образцов осуществляли методами SEM (STEM)/EDAX. Свойства модифицированного слоя характеризовали, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0.5 Н) и износостойкость (прибор TRIBOtechnik; условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 4 мм, скорость вращения образца 2.5 см/с, нагрузка на индентор 5 Н, количество оборотов 8000). Износостойкость поверхностного слоя материала рассчитывали после проведения профилометрии образовавшегося трека.

Результаты и их обсуждение

Сплав АК12 в литом состоянии, как показали исследования, выполненные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, является многоэлементным многофазным материалом, характеризующимся присутствием крупных кристаллов кремния и включений интерметаллидов преимущественно пластинчатой (игольчатой) формы, размеры которых изменяются в пределах от единиц до сотен микрометров (рис. 1). Наличие таких включений является основной причиной весьма низкой пластичности и высокой хрупкости данного материала.

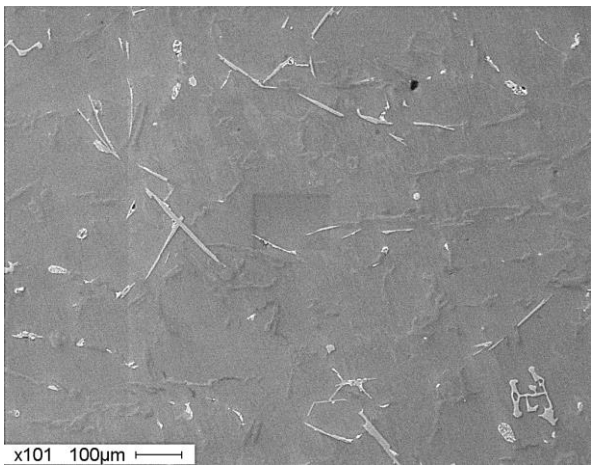


Рис. 1. Структура литого силумина марки АК12

Fig. 1. The structure of cast silumin brand AK12

Многоцикловое легирование силумина титаном приводит к растворению в поверхностном слое толщиной до 50 мкм включений кремния и интерметаллидов. На поверхности образца формируется субмикро- нанокристаллическая структура высокоскоростной кристаллизации (рис. 2). Средний размер кристаллитов данной структуры растет с увеличением количества циклов от 570 нм (1 цикл модифицирования) до 720 нм (10 циклов модифицирования).

Методами рентгенофазового анализа установлено, что после 5 и 10 циклов «напыления-облучения» в поверхностном слое силумина формируется многофазная структура, содержащая, наряду с фазами исходного состояния (алюминий и кремний), алюминиды титана состава TiAl и $TiAl_3$. Относительное содержание алюминидов достигает максимального значения после 5 циклов обработки и суммарно составляет 56 масс. %.

Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры силумина после многоцикловой обработки изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Установлено, что в поверхностном слое формируется градиентная структура, эле-

ментный и фазовый состав, размеры структурных составляющих которой существенным образом зависят от расстояния до поверхности модифицирования (рис. 3). Размеры частиц упрочняющих фаз изменяются в пределах от 10 нм до 370 нм (рис. 3 и рис. 4).

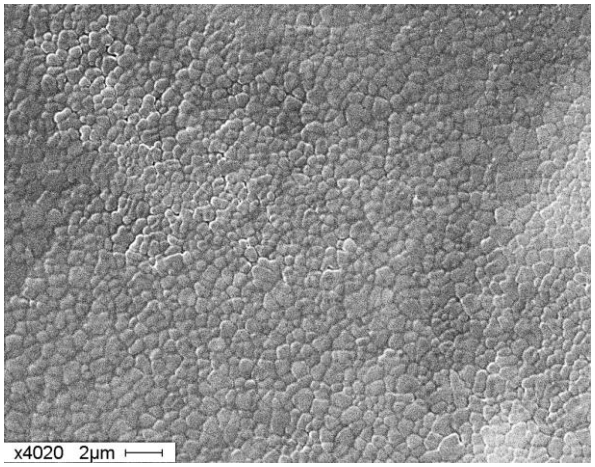


Рис. 2. Структура поверхности литого силумина марки АК12 после 5 циклов модифицирования

Fig. 2. The surface structure of cast silumin brand AK12 after 5 cycles of modification

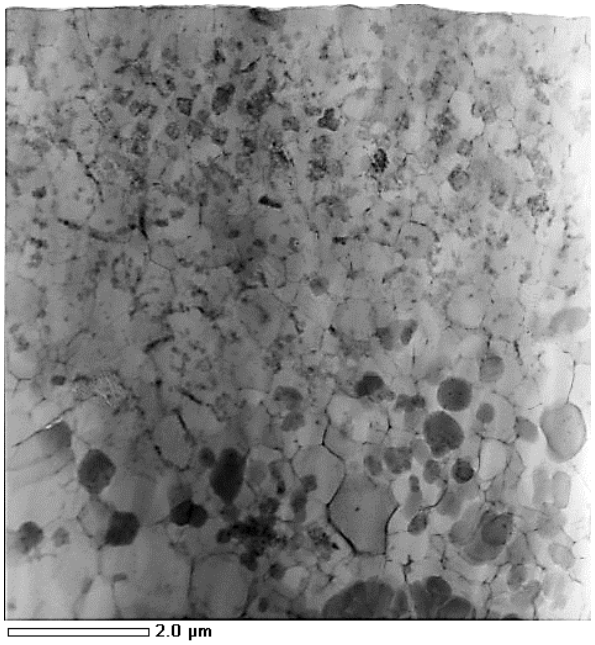


Рис. 3. Структура поверхностного слоя литого силумина марки АК12 после 5 циклов модифицирования

Fig. 3. Structure of the surface layer of cast force-mine mark AK12 after 5 cycles of modification

Установлено, что износостойкость модифицированного силумина достигает максимальных значений после пяти циклов обработки и превышает износостойкость литого силумина более чем в 14 раз. Твердость силумина после модифицирования изменяется менее значимым образом и превышает после пяти циклов модифицирования в 1.4 раза твердость литого силумина.

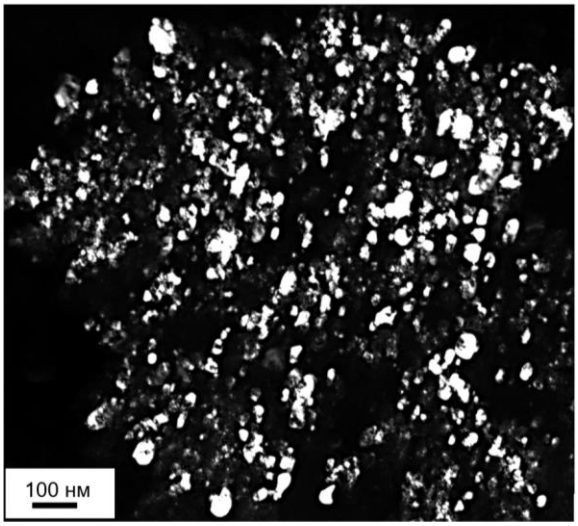


Рис. 4. Темнопольное изображение структуры поверхностного слоя литого силумина марки АК12 после 10 циклов модифицирования

Fig. 4. Dark-field image of the structure of the surface layer of cast Silumin brand AK12 after 10 cycles of modification

Заключение

Разработана методика кратного повышения трибологических свойств силумина, заключающаяся в многоцикловой обработке в едином вакуумном пространстве поверхностного слоя материала, сочетающей в одном цикле формирование системы «пленка (металл)/(силумин) подложка» и последующее облучение поверхности интенсивным импульсным электронным пучком.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00183).

Библиографические ссылки

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия; 1979. 640 с.
2. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. Москва: МИСиС; 2010. 511 с.
3. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001; 1(4): 199-218.
4. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ; 2016. 312 с.

References

1. Mondol'fo L.F. Struktura i svoystva alyuminiyevykh splavov. [Structure and properties of aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1979. 640 p. (In Russian).
2. Belov N.A. Fazovyy sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminiyevykh splavov. [Phase composition of industrial and advanced aluminum alloys]. Moscow: MISiS; 2010. 511 s. (In Russian).
3. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001; 1(4): 199-218.
4. Elektronno-ionno-plazmennaya modifikatsiya poverkhnosti tsvetnykh metallov i splavov [Electron-ion-plasma modification of the surface of non-ferrous metals and alloys] / pod obshch. red. N.N. Kovalya i YU.F. Ivanova. Tomsk: Izd-vo NTL; 2016. 312 p. (In Russian).

ОБРАЗОВАНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ СИНЕРГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБРАЗЕЦ НАГРЕВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Л.Г. Карыев, В.А. Федоров
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия, karyev@list.ru,fedorov@tsutmb.ru

В работе исследовано поведение поверхностей ионных кристаллов различной кристаллографической ориентации в условиях синергического воздействия на них нагрева и электрического поля. Изменения на поверхностях образцов проявляются в виде образования вязкой жидкости, локализованной в виде капель или распределенной по всей поверхности. Образование новой фазы объясняется миграцией ионов в интервале температур, соответствующих собственной проводимости. На поверхностях кристаллов образуется заряд, как результат обеднения или насыщения приповерхностных слоев кристалла положительными ионами, что приводит к стехиометрическому изменению вещества кристалла. Размеры, количество и консистенция новой фазы зависят от режима воздействия и ретикулярной плотности поверхности. Образование новой фазы можно рассматривать в концепции образования тонкой пленки на поверхности образца из вещества кристалла. В результате длительного вылеживания новообразования кристаллизуются. На скорость кристаллизации новообразований влияет излучение в видимом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: ионный кристалл; ионный ток; диффузия; фазовый переход; тонкие пленки; поверхности; кристаллографическая ориентация.

FORMATION OF A LIQUID PHASE ON THE SURFACES OF ION CRYSTALS UNDER THE CONDITIONS OF SYNERGISTIC EFFECT ON A HEATING AND ELECTRIC FIELD SAMPLE

L.G. Karyyev, V.A. Fedorov
G.R. Derzhavina Tambov State University,
Tambov, Russia, karyev@list.ru, fedorov@tsutmb.ru

The paper studies the behavior of surfaces of ion crystals of different crystallographic orientation under the conditions of synergistic effect of heating and electric field on them. Changes on the sample surfaces are manifested as the formation of a viscous liquid localized in the form of droplets or distributed over the entire surface. The formation of a new phase is explained by the migration of ions in the temperature range corresponding to their own conductivity. On the surfaces of crystals, a charge is formed as a result of depletion or saturation of the near-surface layers of the crystal with positive ions, which leads to a stoichiometric change in the substance of the crystal. The size, quantity and consistency of the new phase depend on the mode of action and the reticular density of the surface. The formation of a new phase can be considered in the concept of the formation of a thin film on the surface of the sample from the crystal substance. In the result of a long maturing tumors crystallization. The rate of crystallization of tumors is affected by radiation in the visible wavelength range.

Keywords: ionic crystal; ion current; diffusion; phase transition; thin films; surface; crystallographic orientation.

Введение

В настоящее время рождаются и развиваются новые области техники и науки, базирующиеся на широком использовании своеобразных, а порой и уникальных свойств монокристаллов, в частности ионных.

Монокристаллы и изделия из них нередко эксплуатируются в экстремальных условиях и в условиях комплексного воздействия на них (магнитное поле и механическое воздействие, электрическое поле и повышенные температуры и т.д.). В связи с этим, повышаются требования к качеству монокристаллических материалов и изделий из них. Эти и другие проблемы, связанные с использованием монокристаллов в науке и технике, а также исследования поведения их при комплексных воздействиях делают актуальными изыскания, направленные на изучение поведения поверхностей ионных кристаллов при воздействии на них электрических полей в области предплавильных температур. В настоящей работе экспериментально исследованы структурно-фазовые превращения на поверхностях различной кристаллографической ориентации ионных кристаллов при синергическом воздействии на них нагрева и электрического поля. Результаты экспериментов можно рассматривать и в концепции образования тонких пленок на поверхности кристаллических образцов.

Материалы и методы исследования

Во всех опытах нагреву и одновременному воздействию поля подвергались кристаллы, ограненные нетравленными поверхностями {100} – NaCl, KCl, $CaCO_3$ и {111}, {100}, {350}, {110} – LiF (соотношение ретикулярных плотностей (ρ_p) для исследуемых плоскостей 1,15:1:0,86:0,71, соответственно). Размеры образцов 20×8×3 мм. Содержание примесей для LiF по Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} в сумме не превышало ~ 10^{-3} вес. %, для KCl и NaCl – 10^{-2} вес. % по Mn^{2+} и Fe^{3+}, соответственно. $CaCO_3$ – природные кристаллы. На рис.1 изображена схема экспериментальной установки. Между плоскими электродами (2) размещался образец (1). Одна грань кристалла контактировала с электродом. Между

свободной поверхностью образца и вторым электродом оставался воздушный зазор d ~ 0,1 мм, который регулировался с помощью изолированных подвесов (3). Размеры электродов не превышали размеров кристалла. Вся установка размещалась в печи (4). Электроды и все токоподводящие конструкции, находящиеся в печи, изготавливались из нихрома.

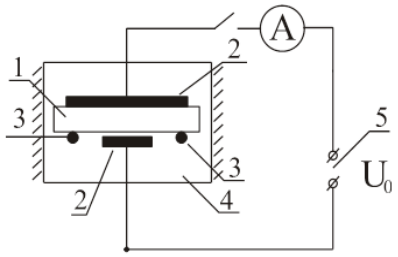


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Scheme experimental setup

От источника тока (5) на электроды подавалось стабилизированное постоянное напряжение U_0= 400 В, как положительной полярности – кристалл соединен с положительным полюсом источника тока, так и отрицательной – кристалл соединен с отрицательным полюсом источника тока. Электрическое напряжение на образце и печь включали одновременно. Величина электростатической индукции в межэлектродном пространстве не превышала D = 34,5·10^{-6} Кл/м^2. Плотность тока достигала значений j ≈ 0,8–1,3 А/м^2. Опыты проводились в температурном (T) интервале 293-1073 К. Скорость нагрева составляла ~ 200 К/ч.

Результаты и их обсуждение

Отмечено, что на свободных поверхностях {100} образцов из кристаллов NaCl, KCl и $CaCO_3$, а также на поверхностях {100}, {350}, {110}, {111} – LiF обнаружены изменения в виде каплеобразных островков как правильной, так и неправильной формы (рис. 2). Первоначально изменения появлялись на участках поверхности, содержащих неоднородности, такие как царапины, ступеньки скола и т.д., затем их появление наблюдалось на всем участке поверхности, подверженном воздействию поля. Области поверхности кристалла, выходящие за пределы электродов, не претерпевали видимых изменений. Новообразования имеют характерные размеры 3–300 мкм. При нагреве в отсутствие поля изменений этого типа не наблюдали. Новообразования на поверхности {100} желеобразной консистенции, на остальных поверхностях – представляют собой вязкую жидкость смачивающую поверхность кристалла. Новообразования на поверхностях {100} с меньшим характерным размером 3–50 мкм имеют правильную сферическую форму для кристаллов KCl и LiF, для $CaCO_3$ – неопределенную форму

Масс-спектрографические исследования поверхностей обработанных кристаллов показали, что вещество «капель» отличается от химического состава исходного кристалла незначительным наличием примесей, т.е. химический состав «капель» одинаков с матрицей кристалла.

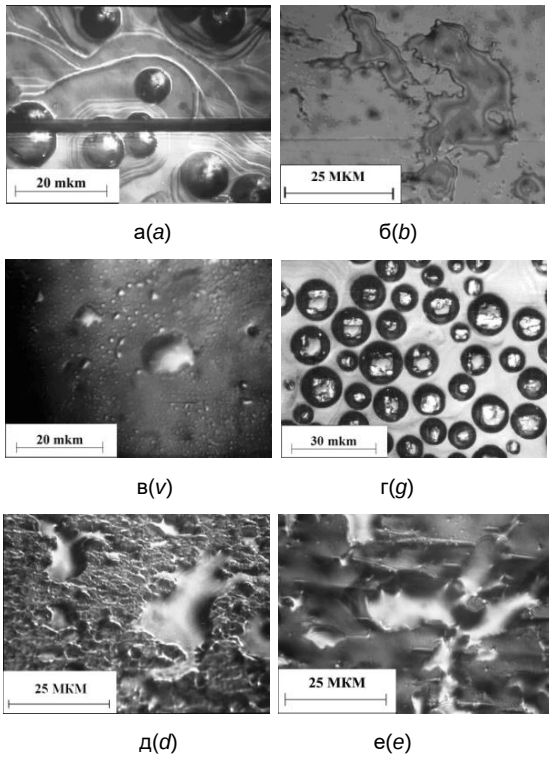


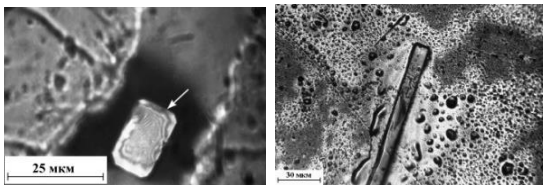
Рис. 2. Новая фаза на поверхности ионных кристаллов: а) в виде «капель» желеобразной консистенции на поверхности {100} KCl; б) в виде вязкой жидкости на поверхности {100} $CaCO_3$; в, г, д, е) новообразования на поверхностях {111}, {100}, {350} и {110} кристаллов LiF, соответственно. Режимы обработки: (T = 723–823 К, j ≈ 0.015- 0.5 А/м^2)

Fig. 2. A new phase on the surface of ionic crystals: a) in the form of "drops" of jelly-like consistency on the surface {100} KCl; b) as a viscous liquid on the surface {100} CaCO3; v, g, d, e) tumors on the surfaces {111}, {100}, {350} and {110} LiF crystals, respectively. Processing modes: (T = 723-823 K, j ≈ 0.015 – 0.5 A/m^2)

Рентгеноструктурные исследования показывают, что вещество капель является аморфным. Отмечено, что для всех образцов, подвергшихся обработке, межатомные расстояния в приповерхностных областях кристалла несколько увеличены независимо от полярности поверхности по сравнению с необработанными кристаллами. Так, для LiF межатомное расстояние d = 2.015 Å [1], тогда как в приповерхностных областях для обработанных образцов LiF межатомное расстояние в случаях положительно и отрицательно заряженных поверхностей составляет d = 2.065 Å и d = 2.072 Å соответственно. Аналогичные результаты получены для кристаллов NaCl и KCl.

В результате длительного вылеживания (более 30-60 суток) в полной темноте при комнатной температуре, в веществе новообразований наблюдается появление твердой кристаллической фазы, форма растущих кристаллов зависит от ретикулярной плотности поверхности (рис. 3).

Отмечено, что при наблюдении в оптическом микроскопе под действием локального облучения в видимом диапазоне длин волн при освещенности Е ~ 1–10 кд/см^2 и комнатной температуре в объеме

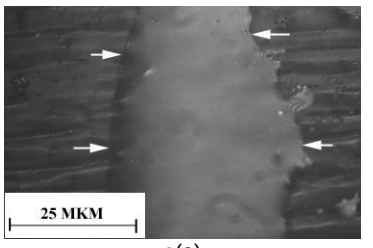


а(*a*) б(*b*)

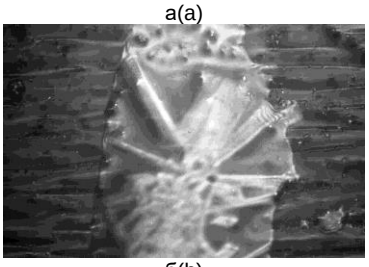
Рис. 3. Кристаллизация вещества новообразований (показано стрелкой), LiF: а) поверхность {110}; б) поверхность {100}

Fig. 3. Crystallization of the substance of tumors (shown by arrow), LiF: a) surface {110}; b) surface {100}

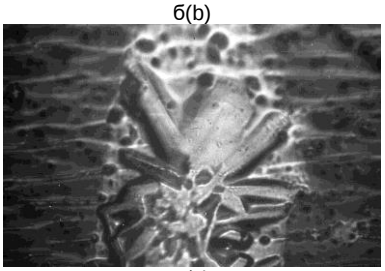
новообразований возможен многократный обратимый неконтролируемый рост кристаллов. Т.е. изменением освещенности новой фазы можно вызывать в ней рост кристаллов или их растворение. Скорость движения фронта кристаллизации достигает 0.1–3 мкм/с в зависимости от формы роста кристалла. Кристаллизация происходит послойно, а образующиеся кристаллы наиболее часто растут в форме пересекающихся игл (рис. 4).



а(a)



б(b)

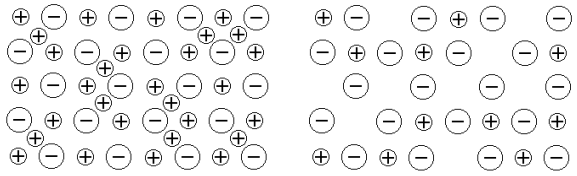


в(v)

Рис. 4. Рост кристаллов в аморфной фазе на свободной поверхности {110} кристаллов LiF; поверхность заряжена отрицательно; а) исходное состояние участка новой фазы (стрелками обозначены края участка), б) тот же участок через 2 минуты - рост кристаллов, в) через 5 минут – процесс кристаллизации завершен

Fig. 4. The growth of crystals in the amorphous phase on the free surface of {110} LiF crystals; the surface is negatively charged; a) the initial state of the site of the new phase (arrows indicate the edges of the site), b) the same site in 2 minutes - the growth of crystals, v) after 5 minutes – the crystallization process is completed

Образование новой фазы на поверхностях ионных кристаллов обусловлено миграцией ионов в интервале температур, соответствующих собственной проводимости. Для обеих полярностей имеет место примесная и преобладающая катионная проводимость, анионная проводимость становится заметной лишь в области высоких температур [1]. На поверхностях кристаллов образуется заряд, как результат обеднения или насыщения приповерхностных слоев кристалла положительными ионами (рис. 5).



а(a) б(b)

Рис. 5. Схема структуры поверхностного атомного слоя кристалла после обработки электрическим полем при нагреве. а) поверхность заряжена положительно; б) поверхность заряжена отрицательно

Fig. 5. The scheme of the structure of the surface atomic layer of the crystal after treatment by an electric field during heating. a) the surface is positively charged; b) the surface is negatively charged

Присутствие нескомпенсированного заряда на поверхностях ионных кристаллов приводит к изменению стехиометрического соотношения ионов по отношению к стехиометрии матрицы.

Изменение параметра решетки матричного кристалла на границе раздела с новой фазой, может быть объяснено появлением в междоузлиях ионов Li^+ и увеличением сил кулоновского отталкивания между ионами Li^+ при обогащении поверхности ионами Li^+. Недостаток ионов Li^+ на отрицательно заряженной поверхности приводит к увеличению сил кулоновского отталкивания между ионами F^-.

Заключение

Таким образом, при термоэлектрическом воздействии на поверхностях ионных кристаллов происходят структурно-фазовые превращения, обусловленные нарушением стехиометрического состава вещества кристалла, проявляющиеся в появлении новой фазы в аморфном состоянии. Размеры, количество и консистенция новой фазы зависят от режима воздействия и ретикулярной плотности поверхности. Вещество новой фазы имеет свойства, отличающиеся от свойств ионного кристалла, отделено от кристалла поверхностью раздела, кристаллизуется при комнатной температуре с течением времени, что также говорит в пользу фазового превращения, протекающего как в прямом, так и в обратном направлениях.

Библиографические ссылки

1. Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченных атомов и проводимость ионных кристаллов. Ленинград: Издательство Ленинградского университета; 1967. 100 с.

References

1. Murin A.N., Lur'ye B.G. Diffuziya mechennykh atomov i provodimost' ionnykh kristallov [Diffusion of labeled atoms and conductivity of ionic crystals.]. Leningrad: Izdatel'stvo Leningradskogo universiteta; 1967. 100 s. (In Russian).

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ИЗ ДОЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

С.Б. Кислицин[1)], Ю.Ф. Иванов[2)], А.А. Клопотов[3), 4)], А.И. Потекаев[4)],
А.М. Устинов [3)], Е.А. Петрикова[2)], Ю.А. Абзаев[3)]
[1)]*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 050032 Алматы, Казахстан, skislitsin@mail.ru*
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН,*
пр. Академический 2/3, Томск, yufi@mail2000.ru
[3)]*Томский государственный архитектурно-строительный университет,*
пл. Соляная 2, Томск, Россия, artemustinov@bk.ru
[4)]*Национальный исследовательский Томский государственный университет,*
ул. Ленина 36, Томск, Россия, klopotovaa@tsuab.ru

Силумины, сплавы на основе алюминия с кремнием, благодаря сравнительно малому весу, хорошим удельным механическим свойствам, высокой жидкотекучести и износостойкости широко применяются в таких отраслях промышленности как авиа-, машино- и судостроение для изготовления средненагруженных деталей - поршней, подшипников, корпусов и т.д. Недостатком силумина является их высокий уровень хрупкости. Цель настоящей работы заключается в выявлении и анализе, на основе экспериментов по растяжению, закономерностей распределения очагов локальной деформации на поверхности плоских образцов из доэвтектического силумина марки АК10М2Н, подвергнутого облучению интенсивным импульсным электронным пучком. Приведены деформационные кривые при растяжения не облученных и облученных интенсивным импульсным электронным пучком образцов из доэвтектического силумина марки АК10М2Н. Выявлен разный характер картин распределений локальных областей деформаций в приповерхностных слоях на не облученных и облученных образцах на макро- и мезоуровнях с использованием трехмерной цифровой оптической системе Vic-3D. Установлено, что облучение интенсивным импульсным электронным пучком приводит к упрочнению образцов и разрыв при растяжении облученных образцов наблюдается при более высоких значениях, чем на необлученных образцах.

***Ключевые слова*:** система Vic-3D; деформация; доэвтектический силумин; облучение интенсивным электронным пучком.

THE EFFECT OF SURFACE MODIFICATION WITH AN INTENSIVE PULSE ELECTRON BEAM ON STRENGTH PROPERTIES OF HYPOEUTTECTIC SILUMINE ALLOY

S.B. Kislitsin[1)], Yu.F. Ivanov[2)], A.A. Klopotov[3), 4)], A.I. Potekaev[4)],
A.M. Ustinov[3)], E.A. Petrikova[2)], Yu.A. Abzaev[3)]
[1)]*Nuclear Physics Institute, Almaty, Kazakhstan, skislitsin@mail.ru*
[2)]Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia, *yufi@mail2000.ru*
[3)]*Tomsk State University of Architecture and Building,*
2 Solyanaya Sq., Tomsk, Russia, artemustinov@bk.ru
[4)]*National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, Russia, klopotovaa@tsuab.ru*

Silumins are alloys based on aluminum with various silicon content. Silumins are widely used in such industries as aircraft, machine, and shipbuilding in manufacture of medium-loaded parts (pistons, bearings, housings, etc), due to the relatively low weight, good specific mechanical properties, high fluidity, and wear resistance. A clear disadvantage of silumin, which significantly limits their scope of industrial use, is the high level of porosity and the presence of large inclusions of silicon and plate-shaped intermetallic compounds, which leads to increased material brittleness. One of the methods for modifying the structure and properties of a material is the surface irradiation with concentrated energy fluxes, including intense pulsed electron beams. Electron-beam treatment has great potential for controlling the amount of energy supplied, forming a large impact area of a concentrated energy flux on the material being processed, low energy reflection coefficients, and high energy concentration per unit volume of the material. Electron-beam treatment allows developing conditions for formation of non-equilibrium submicro-nanocrystalline and amorphous structural-phase states that possess properties unattainable when using conventional treatment methods. The purpose of the study is to identify and analyze, on the basis of experiments on stretching, the distribution patterns of local deformation foci on the surface of flat samples of hypoeutectic silumin of the ASTMB179-92A brand, subjected to irradiation with an intense pulsed electron beam. The strain curves under tension of non-irradiated and irradiated samples of the hypoeutectic silumin ASTMB179-92A with an intense pulsed electron beam are given. The different nature of distribution patterns of local deformation areas in the near-surface layers on non-irradiated and irradiated samples on macro- and meso-levels using the three-dimensional digital optical system Vic-3D has been established. It has been established that irradiation with an intense pulsed electron beam leads to hardening of the samples, and the tensile fracture of the irradiated samples is observed at higher values than in non-irradiated samples.

Keywords: Vic-3D system; deformation; hypoeutectic silumin; irradiation with an intense electron beam.

Введение

Сплавы системы Al – Si обладают хорошим комплексом физико-механических свойств. Отметим некоторые из них. Во-первых, это легкие (плот-

ностью 2600-2700 кг м^3) и немагнитные сплавы. Во-вторых, при сочетании с высокой твердостью и износостойкостью сплавы данного класса обладают хорошей коррозионной стойкостью практически во всех агрессивных средах. Кроме того, сплавы этого класса проявляют хорошие литейные свойствам и герметичность [1].

При использовании сплавов системы Al-Si в качестве конструкционных материалов и сплавов специального назначения необходимо учитывать параметры их микроструктуры. Сплавы системы Al–Si при концентрации 6-7 % ат. Si характеризуются образованием первичных выделений кремнистой фазы. Данные выделения обычно выпадают в виде крупных частиц преимущественно пластинчатой формы. Такое структурно-фазовое состояние приводит к высокой хрупкости материала. Облучения потоком высокоэнергетических частиц сплавов системы Al–Si способно изменить структурно-фазовое состояние поверхностного слоя материала. Это в свою очередь должно привести к изменению механических свойств облученных сплавов.

Цель настоящей работы заключается в выявлении и анализе, на основе экспериментов по растяжению, закономерностей распределения очагов локальной деформации на поверхности плоских образцов доэвтектического силумина марки АК10М2Н, подвергнутого облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

Материалы и методы исследования

Эксперимент проводили на плоских образцах силумина марки АК10М2Н (Al-10Si-2Cu-1Ni).

Облучение интенсивным импульсным электронным пучком образцов осуществляли на установке «СОЛО» [2] при следующих параметрах пучка электронов: энергия ускоренных электронов 17 кэВ; плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см^2; длительность импульса пучка электронов 50 мкс и 200 мкс; количество импульсов 10; частота следования импульсов 0.3 с$^{-1}$.

Растяжение образцов осуществлялось на испытательной машине «INSTRON 3386» со скоростью деформирования 2 мм/мин. Распределение деформаций в приповерхностных слоях образца определяли при помощи оптической измерительной системы VIC-3D [3]. Для получения спекл-изображений на поверхности образцов создавали картину «соль-перец» при помощи контрастной мелкодисперсной окраски белой и черной матовой аэрозольной красками.

При деформационном воздействии поля перемещений на поверхности образца проявляются как проекции смещений локальных участков поверхности образца вдоль оси OX – «поперечная деформация» и вдоль оси OY – «продольная деформация». Затем программой системы VIC-3D смещения преобразуются в относительные деформации (ε_{xx} – по оси X, ε_{yy} – по оси Y, ε_{xy} – деформации сдвига) с последующим представлением их в виде картин распределений деформационных полей в течение эксперимента [3].

Структурные исследования поверхности сплава АК10М2Н проведены методами сканирующей электронной микроскопии (прибор «LEO EVO 50»).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены деформационные диаграммы, полученные при растяжении не облученных и облученных пластин силумина марки АК10М2Н. Видно, что облучение привело к значительному упрочнению сплава.

Значение напряжения разрушения в облученном материале почти в два раза выше, чем в не облученном сплаве. Кроме того, вид деформационных кривых в необлученном и

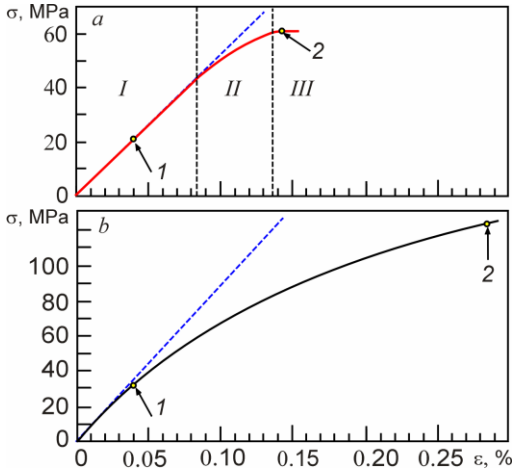


Рис. 1. Диаграммы деформирования не облученного (*a*) и облученного (*b*) интенсивным импульсным электронным пучком силумина АК10М2Н. Цифры соответствуют положению на кривой картинам деформационных структур (рис. 2 и рис. 3). *AB* – стадия упругой деформации (стадия *I*); *BC* – переходная стадия (стадия *II*); *CD* – стадия деформационного разупрочнения (стадия *III*) и разрушения

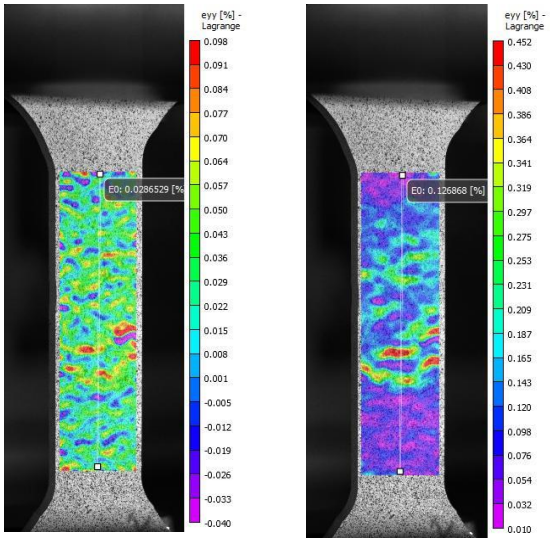
Fig. 1. Deformation diagrams of non-irradiated (a) and irradiated (b) silumin ASTMB179-92A with an intense pulsed electron beam. The numbers correspond to the position of the deformation structure patterns on the curve (Fig. 2 and 3). AB is the elastic deformation stage (stage *I*); BC is the transitional stage (stage *II*); CD is the stage of deformation softening (stage *III*) and fracture

облученном сплавах совершенно различный. На деформационной кривой не облученного сплава можно выделить стадии *I, II и III*. Тогда как для облученного сплава на зависимости $\sigma=f(\varepsilon)$ эти стадии выделить сложно, поскольку деформационная диаграмма для облученного образца характеризуется параболической функциональной зависимостью вида:

$$\sigma = \sigma_0 + \theta\varepsilon^n$$

где σ_0=const. $\theta(\varepsilon)=d\sigma/d\varepsilon$ – коэффициент деформационного упрочнения; n<1 – показатель деформационного упрочнения [4]**.** Точкам *1* и 2 на деформационной кривой $\sigma=f(\varepsilon)$ (рис. 1, *a*) соответствуют картины распределений вертикальных относительных деформаций на поверхности не облученной пластины силумина на рис. 2. Видно, что на начальном этапе (рис. 2, картина 1) на картине распределений деформаций в вертикальном направлении центральной части образца образовался очаг локальной деформации с более высокими значениями деформации, чем в

подобных очагах деформации по всей поверхности образца.



1 2

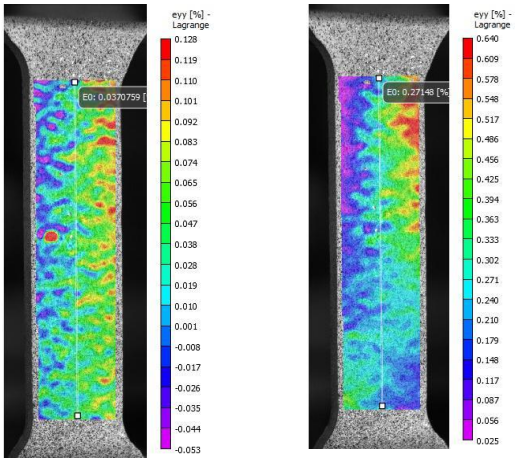
Рис. 2. Картины распределений вертикальных относительных деформаций на поверхности плоской не облученной пластины силумина марки АК10М2Н. Цифры 1 и 2 показывают на диаграмме на рис. 1 *а* соответствующие деформационно-напряженные состояния образца при испытании. Штриховая линия соответствует линейному участку на кривой $\sigma=f(\varepsilon)$

Fig. 2. Distribution patterns of vertical relative deformations on the surface of a flat non-irradiated silumin plate of the ASTMB179-92A grade. Fig. 1 and 2 show on the diagram in Fig. *1 a* the corresponding strain-stress state of the sample under test. The dashed line corresponds to a linear segment on the curve $\sigma=f(\varepsilon)$

На стадии *III* в точке 2 на деформационной кривой (рис. 1, *а*) перед разрушением формируется картина распределений деформаций, на которой видно, что в очаге локальной деформации в центральной части образца значение деформации в 3 раза превышает среднюю деформацию по образцу. В этом локальном месте и произошло разрушение образца.

На рис. 3 приведены картины распределений вертикальных относительных деформаций на поверхности плоской облученной пластины силумина для состояний в точках *1* и *2* на кривой $\sigma=f(\varepsilon)$ (рис. 1, *б*). При изучении приведенных карт деформации можно констатировать, что при малых внешних напряжениях (точка *1*, рис. 1, б) очаги упругой деформации с ростом напряжения трансформируются в очаги пластической деформации. Причем в начальный момент эти очги деформации локализуются на боковых гранях образца. Затем с ростом σ наблюдается слияние этих очагов пластической деформации. В результате деформационное поле в одном из больших очагов деформация приобретает критическое значение и происходит зарождение трещины с последующим разрушением образца (рис. 3, картина 2).

Очевидно, что столь существенное различие силумина при растяжении обусловлено преобразованием структуры материала при облучении интенсивным импульсным электронным пучком.



1 2

Рис. 3. Картины распределений вертикальных относительных деформаций на поверхности плоской облученной пластины силумина. Цифры 1 и 2 показывают на диаграмме на рис. 1, б соответствующие деформационно-напряженные состояния образца при испытании. Штриховая линия соответствует линейному участку на кривой $\sigma=f(\varepsilon)$

Fig. 3. Distribution patterns of vertical relative deformations on the surface of a flat irradiated silumin plate of the ASTMB179-92A grade. Fig. 1 and 2 show on the diagram in Fig. *1 b* the corresponding strain-stress state of the sample under test. The dashed line corresponds to a linear segment on the curve $\sigma=f(\varepsilon)$

Исследования, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии, показали, что в исходном состоянии силумин характеризуется наличием большого количества включений второй фазы микронных размеров (рис. 4).

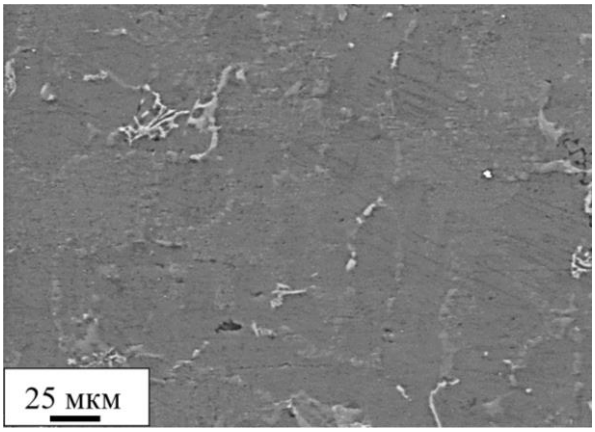


Рис. 4. Структура литого силумина марки АК10М2Н

Fig. 4. The structure of cast silumin brand ASTMB179-92A

Облучение силумина электронным пучком приводит к плавлению поверхностного слоя толщиной до 30 мкм. Последующая высокоскоростная кристаллизация сопровождается формированием структуры ячеистого типа с размером кристаллитов (150-400) нм (рис. 5). Выявленное преобразование структуры и фазового состава силумина, существенным образом сказалось на структуре поверхности разрушения образцов. На поверхности раз-

рушения литого силумина наблюдаются преимущественно области хрупкого скола (рис. 6).

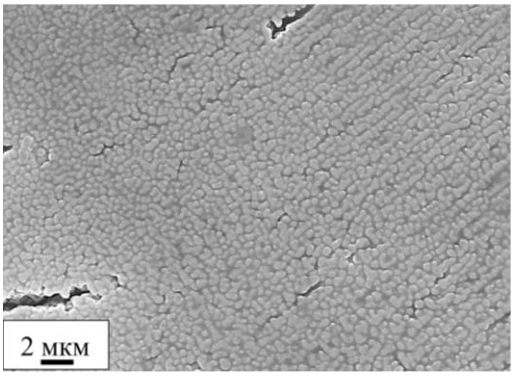


Рис. 5. Структура поверхности силумина марки АК10М2Н после модифицирования

Fig. 5. The surface structure silumin brand ASTMB179-92A after of modification

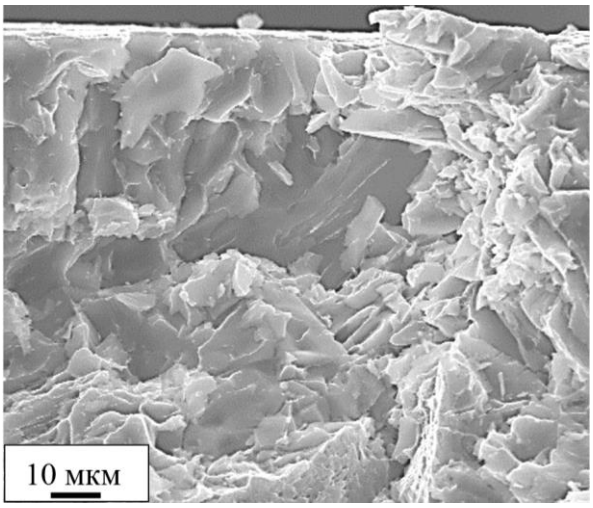


Рис. 6. Структура поверхности разрушения силумина марки АК10М2Н в литом состоянии

Fig. 6. The structure of the surface of the destruction of silumin brand ASTMB179-92A in the cast state

На поверхности разрушения облученных электронным пучком образцов силумина можно выделить три слоя (рис. 7). Поверхностный слой толщиной (10-15) мкм, имеющий столбчатую структуру (слой 1 на рис. 7) и протяженный слой 2, характеризующийся фасетками вязкого разрушения размерами (0,3-0,5) мкм. Нижеследующий слой имеет структуру поверхности разрушения, подобную структуре разрушенного литого силумина.

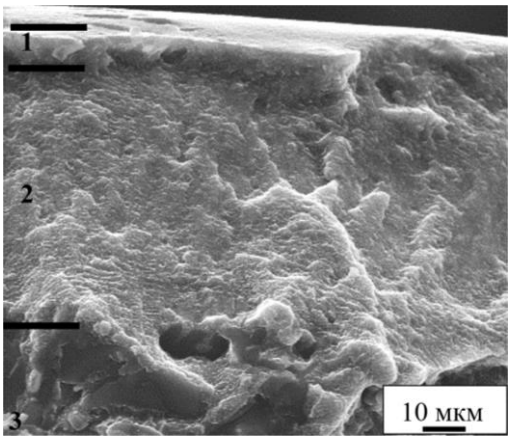


Рис. 7. Структура поверхности разрушения силумина марки АК10М2Н после модифицирования

Fig. 7. The surface structure of the destruction silumin brand ASTMB179-92A after of modification

Заключение

Установлено, что облучение высокоинтенсивным электронным пучком поверхности образцов доэвтектического силумина марки АК10М2Н приводит к увеличению напряжения разрушения материала в два раз по сравнению с необлученным образцом.

Выявлено отсутствие стадийности на кривой деформирования облученного силумина, что коррелирует с распределением полей деформации на поверхности образца: картины распределений относительных деформаций на поверхности облученного образца являются подобными при деформации образца от 0.04 % до 0.28 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-48-700010).

Библиографические ссылки / References

1. Martienssen W., Warlimont H. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Spinger Berlin Heidelberg New York, 2005. 1121 p.
2. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. Generation and propagation of high-current low-energy electron beams. *Laser and Particle Beams* 2003; 21: 243-248.
3. Kopanitsa D.G., Ustinov A.M., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Marchenko E. S. Change in the stress-strain state of subsurface layers of steel during loading. *Russian Physics Journal.* 2018; 60(9): 1577-1585.
4. Honeycombe R. W. K. The plastic deformation of metals. Edward Arnold, 1984. 483 p

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CVD АЛМАЗОВ

А.И. Ковалев[1)], Н.И. Горбачук[1)], С.А. Вырко[1)], Н.А. Поклонский[1)],
М.В. Козлова[2)], В.А. Дравин[3)], А.В. Хомич[4)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[2)]*Московский государственный университет, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991 Москва, Россия*
[3)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия*
[4)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,*
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия
kovalev.aleksand@gmail.com, gorbachuk@bsu.by, vyrkosergey@tut.by, poklonski@bsu.by,
marija-kozlova@yandex.ru, dravin@lebedev.ru, alex-khomich@mail.ru

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы процессы трансформации алмазов в графитоподобный материал при их облучении быстрыми реакторными нейтронами, а также в результате имплантации ионами гелия со степенью радиационного повреждения выше критической, при превышении которой алмаз при последующих отжигах не восстанавливает свою кристаллическую решетку, а трансформируется в конечном итоге в поликристаллический графит. Установлено, что форма спектров КРС при высокой степени радиационного повреждения алмаза определяется эффектом конфайнмента фононов, сопровождающимся усилением и уширением *G*-полосы. Измерения импеданса кристаллических зерен природного алмаза до и после облучения быстрыми нейтронами показали, что трансформации в спектрах КРС сопровождаются увеличением диэлектрической проницаемости на частоте измерительного сигнала f = 10 kHz примерно на 53%, а также увеличением электрической проводимости на частоте f = 300 kHz примерно в 35 раз.

Ключевые слова: алмаз; нейтроны; имплантация ионами гелия; комбинационное рассеяние света; импеданс.

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE NATURAL AND POLYCRYSTALLINE CVD DIAMONDS IRRADIATED WITH FAST REACTOR NEUTRONS

A.I. Kavaleu[1)], N.I. Gorbachuk[1)], S.A. Vyrko[1)], N.A. Poklonski[1)],
M.V. Kozlova[2)], V.A. Dravin[3)], A.V. Khomich[4)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia*
[3)]*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia*
[4)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,*
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia
kovalev.aleksand@gmail.com, gorbachuk@bsu.by, vyrkosergey@tut.by, poklonski@bsu.by,
marija-kozlova@yandex.ru, dravin@lebedev.ru, alex-khomich@mail.ru

The transformation of diamond into graphite-like material as a result of irradiation with fast reactor neutrons have been studied by Raman spectroscopy and by the measurements of electrical capacitance and impedance. It is shown that the shape of the Raman spectra at a high degree of radiation damage to diamond is determined by the phonon confinement effects. When the degree of radiation damage to diamond is higher than the critical one, the diamond crystal lattice does not recover as a result of subsequent annealing, and transformed eventually into polycrystalline graphite. The excess of the critical level of radiation damage was also accompanied by the enhancement and broadening of the *G*-band in the Raman spectra. Impedance measurements of crystalline grains of natural diamond before and after irradiation with fast neutrons showed that transformations in the Raman spectra are accompanied by an increase in permittivity by approximately 53% at the measuring signal frequency f = 10 kHz, as well as by an increase in electrical conductivity by about 35 times at the frequency f = 300 kHz.

Keywords: diamond; neutrons; helium ion implantation; Raman scattering; impedance.

Введение

Электронная подсистема дефектов структуры (строения) в частично разупорядоченном алмазе характеризуется множеством метастабильных состояний [1]. Облучение алмаза большими флюенсами быстрых нейтронов создает высокую концентрацию дефектов его структуры [2]. Степень радиационного повреждения, при которой алмаз сразу после облучения или при последующем термическом отжиге приобретает характерные для графита свойства, называется критической.

Исследование электрических [3, 4] и оптических [5, 6] свойств алмазов с радиационными дефектами актуальны для целей дозиметрии [7, 8].

Цель работы – изучить трансформацию спектров КРС природных и CVD (chemical vapor deposition) алмазов по мере увеличения степени их радиационного повреждения реакторными нейтронами вплоть до критической степени повреждения и выше, а также исследовать импеданс кристаллических зерен природного алмаза типа IIa с критиче-

ской степенью радиационного повреждения.

Методика эксперимента

В работе исследованы осажденные из газовой фазы (CVD) алмазы, облученные в реакторе ИВВ-2М в потоке быстрых нейтронов ~10^{14} $cm^{-2}{\cdot}s^{-1}$ флюенсами Ф от $3{\cdot}10^{18}$ до $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} [9]. Также исследовались кристаллические зерна природного алмаза типа IIa (средний размер зерна ≈ 0.5 mm). Зерна природного алмаза IIa облучались быстрыми реакторными нейтронами (кинетическая энергия нейтронов > 100 keV, флюенс ≈ $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2}) в атомном реакторе бассейнового типа ВВЭР-1000 [10] Пластины природных алмазов были имплантированы ионами He на ускорителе “High Voltage Engineering Europe” с набором энергий и флюенсов, обеспечивающим однородное радиационное повреждение в слое толщиной ≈ 670 nm с суммарным флюенсом от $1{\cdot}10^{16}$ до $25{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} [11].

Измерения спектров КРС выполнялись на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 nm. Измерения импеданса зерен природного алмаза выполнялись на LCR-метре Agilent E4980A в диапазоне частот *f* от 5 kHz до 2 MHz по стандартной методике [12–14]. В качестве контактных электродов использовались два плоских диска из бронзы, каждый диаметром 7.5 mm. Зерна алмаза (115 штук) плотно засыпались между электродами, расположенными в изолирующем держателе. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Для исследования фазового перехода алмаз–графит при сверхкритическом радиационном повреждении алмаза быстрыми реакторными нейтронами или при ионной имплантации подходит спектроскопия КРС, поскольку позволяет с высоким пространственным разрешением получать информацию о степени разупорядоченности, величине упругих напряжений в радиационно-поврежденном алмазе, об относительных концентрациях различных точечных и протяженных дефектов структуры и др.

При докритической степени радиационного повреждения образцы представляют собой области аморфизованнного алмаза с длиной когерентности фононов порядка 1 nm (это примерно три параметра решетки), которые присутствуют в виде включений в каркасе алмазной решетки и удерживаются от перехода в аморфный графит сжимающими напряжениями (несколько гигапаскалей), источником которых является различная удельная плотность материалов.

При увеличении степени радиационного повреждения алмаза в спектрах КРС наряду с *G*-полосой с максимумом на 1540-1590 cm^{-1} регистрируются низкочастотные полосы с максимумами на 450 и 700 cm^{-1} (рис. 1, спектры 8-11), аналогичные наблюдавшимся в спектрах КРС напыленных углеродных пленок с наноразмерными углеродными кластерами [15]. Положения максимумов этих двух низкочастотных полос совпадают по частотам с оптическим и акустическим фононами в графите в точке *M* зоны Бриллюэна. Это позволяет предположить, что обе низкочастотные полосы КРС обусловлены эффектом конфайнмента фононов в графите. По мере повышения радиационного повреждения *G*-полоса уширяется и смещается к меньшим частотам (рис. 1).

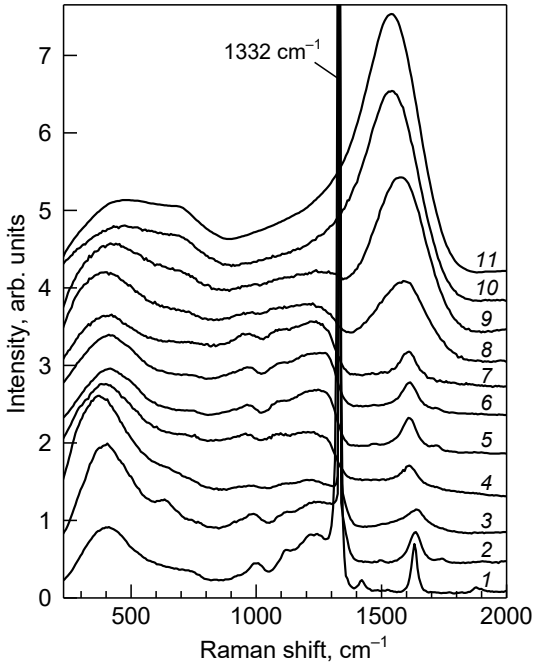


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света CVD алмазов, измеренные после их облучения в потоке быстрых нейтронов в реакторе ИВВ-2М флюенсами $3{\cdot}10^{18}$ cm^{-2} (спектр *1*), $1{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*4*), $2{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*5*) и $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*6*), природных алмазов, облученных в реакторе ВВЭР-1000 флюенсами $2.5{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*7*), $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*8*) и $3.5{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*9*), а также природных алмазов после имплантации ионами гелия с дозами: $1{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*2*), $5{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*3*), $10{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*10*) и $25{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*11*). Для наглядности спектры последовательно смещены вверх

Fig. 1. Raman spectra of CVD diamonds, measured after irradiation in a stream of fast neutrons in IVV-2M reactor with fluences of $3{\cdot}10^{18}$ cm^{-2} (spectrum *1*), $1{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*4*), $2{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*5*) and $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*6*), natural diamonds irradiated in VVER-1000 reactor with fluences of $2.5{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*7*), $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*8*) and $3.5{\cdot}10^{20}$ cm^{-2} (*9*), as well as natural diamonds after implantation with helium ions with doses: $1{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*2*), $5{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*3*), $10{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*10*) and $25{\cdot}10^{16}$ cm^{-2} (*11*). For clarity, the spectra are sequentially shifted upwards

Степень радиационного повреждения для образцов алмаза со спектрами *8* и *9* на рис. 1 является переходной, поскольку в этих спектрах КРС регистрируются полосы, характерные как для аморфного алмаза, так и для аморфного графита. Именно такие облученные нейтронами образцы и были выбраны для проведения электрических измерений.

Результаты измерений зависимости емкости и тангенса диэлектрических потерь зерен природного алмаза до и после облучения их быстрыми нейтронами (Ф ≈ $3{\cdot}10^{20}$ cm^{-2}) от частоты *f* в диапазоне от 5 kHz до 2 MHz представлены на рис. 2.

Относительная диэлектрическая проницаемость ε_r образцов оценивалась из соотношения

$$\varepsilon_r = C/C_{cell}, \quad (1)$$

где *C* – электрическая емкость ячейки с образцом (зернами алмаза), C_{cell} – емкость пустой ячейки.

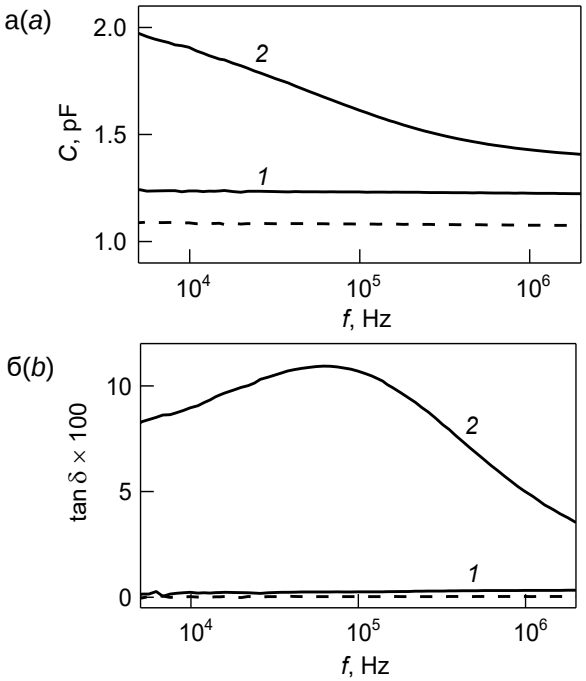


Рис. 2. Частотная зависимость электрической емкости (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*b*): пустой ячейки (штриховая линия), исходных зерен природного алмаза (*1*), облученных нейтронами ($\Phi \approx 3 \cdot 10^{20}$ cm^{-2}) зерен алмаза (*2*)

Fig. 2. Frequency dependence of electric capacitance (*a*) and loss tangent (*b*) for empty cell (dashed line), virgin natural diamond grains (*1*) and irradiated with fast neutrons ($\Phi \approx 3 \cdot 10^{20}$ cm^{-2}) diamond grains (*2*)

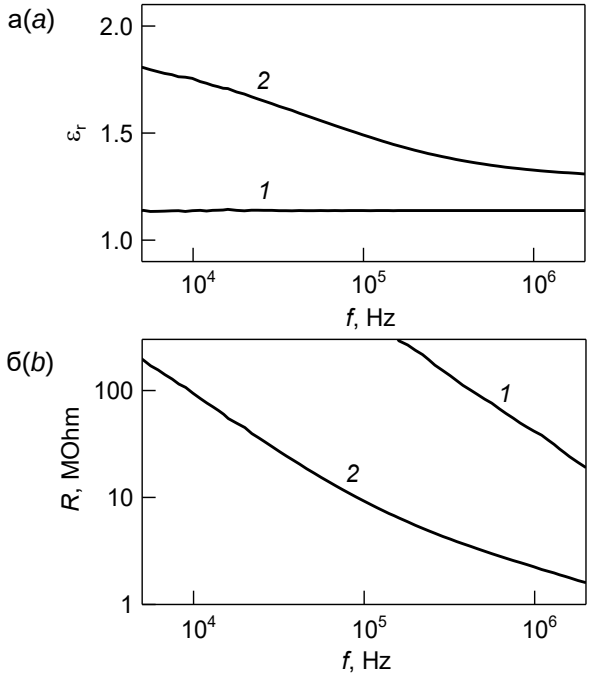


Рис. 3. Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (*a*) и электрического сопротивления (*b*) исходных зерен природного алмаза (*1*), облученных нейтронами ($\Phi \approx 3 \cdot 10^{20}$ cm^{-2}) зерен алмаза (*2*)

Fig. 3. Frequency dependence of relative permittivity (*a*) and electrical resistance (*b*) for virgin natural diamond grains (*1*) and irradiated with fast neutrons ($\Phi \approx 3 \cdot 10^{20}$ cm^{-2}) diamond grains (*2*)

На рис. 3(*a*) показаны полученные из соотношения (1) зависимости относительной диэлектрической проницаемости ε_r от частоты f измерительного сигнала. Видно, что облучение зерен алмаза нейтронами увеличивает их диэлектрическую проницаемость на частоте $f = \omega/2\pi = 10$ kHz приблизительно на 53%. Измеренная относительная диэлектрическая проницаемость исходных (необлученных) зерен алмаза ($\varepsilon_r \approx 1.14$) оказалась меньше диэлектрической проницаемости кристалла алмаза $\varepsilon_r = 5.7$, так что фактор заполнения межэлектродного пространства (активной области) измерительной ячейки зернами алмаза составляет $1.14/5.7 \approx 20\%$.

Для параллельной эквивалентной *RC*-схемы замещения тангенс диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg}\delta = \sigma/\omega\varepsilon_0\varepsilon_r = 1/\omega CR, \qquad (2)$$

где σ – удельная электрическая проводимость, $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, ε_0 – электрическая постоянная, C – электрическая емкость образца в измерительной ячейке, R – электрическое сопротивление образца.

Из (2) находим электрическое сопротивление

$$R = 1/(\omega C \operatorname{tg}\delta), \qquad (3)$$

На рис. 3(*b*) приведены частотные зависимости электрического сопротивления, полученные из соотношения (3) с учетом результатов измерений емкости C, показанных на рис. 2(*a*), и тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, показанных на рис. 2(*b*).

Из рис. 3(*b*) видно, что облучение зерен природного алмаза нейтронами увеличивает их электрическую проводимость на частоте измерительного сигнала $f = 300$ kHz примерно в 35 раз.

Результаты электрических измерений зерен алмаза на переменном токе подтверждают данные регистрации спектров КРС. Согласно теории эффективной среды и теории протекания наличие электропроводящих включений (очагов аморфной фазы) в диэлектрической матрице приводит к увеличению ε_r. Роль диэлектрической матрицы в данном случае играет алмаз, содержащий точечные дефекты, но сохранивший исходную кристаллическую структуру. Проводящими включениями выступают области аморфизованного графита. Рост диэлектрической проницаемости исследованных образцов может происходить как за счет межфазной поляризации, так и за счет электронной поляризации очагов графитовой фазы нанометровых размеров, когда сама «частица графита» превращается в своеобразный электрический диполь. К дополнительному увеличению диэлектрической проницаемости может приводить также перезарядка «участвующих» в прыжковой проводимости точечных дефектов алмазной матрицы.

Заключение

В широком диапазоне степеней радиационного повреждения изучены трансформации спектров КРС облученных быстрыми нейтронами или имплантированных ионами гелия природных и CVD алмазов. Обнаружено, что в спектрах КРС алмазов с критической степенью повреждения присутствуют полосы, характерные как для аморфного алмаза, так и для аморфного графита. Данные спектроскопии КРС подтверждены измерениями импеданса зерен природного алмаза. Установлено, что облу-

чение нейтронами флюенсом ≈$3\cdot10^{20}$ cm^{-2} приводит к заметному увеличению электрической проводимости и диэлектрической проницаемости зерен. Максимум диэлектрических потерь в массиве облученных зерен наблюдается при частоте ≈ 50 kHz.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф19РМ-054) и РФФИ (грант № 19-52-04008), а также Государственной программы научных исследований РБ «Физматтех».

Библиографические ссылки

1. Поклонская О.Н., Вырко С.А., Лапчук Н.М. Имплантированный высокоэнергетическими ионами ксенона кристалл природного алмаза: состояние спинового стекла. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физ.-мат. наук* 2013; (4): 78–83.
2. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И., Николаенко В.А., Бачучин И.В. Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением. *Физика и техника полупроводников* 2005; 39(8): 931–934.
3. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Prawer S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1999; 148: 626–633.
4. Almaviva S., Angelone M., Marinelli M., Milani E., Pillon M., Prestopino G. et al. Characterization of damage induced by heavy neutron irradiation on multilayered ^{6}LiF-single crystal chemical vapor deposition diamond detectors. *J. Appl. Phys.* 2009; 106(7): 073501(10pp.).
5. Mita Y., Yamada Y., Nisida Y., Okada M., Nakashima T. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond. *Physica B* 2006; 376-377: 288–291.
6. Yano T., Sawabe T., Yoshida K., Yamamoto Y. High-temperature neutron irradiation effects on CVD-diamond, silicon and silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials* 2009; 386-388: 1018–1022.
7. Lohstroh A., Sellin P.J., Gkoumas S., Al-Barakaty H., Veeramani P., Özsan M.E. et al. The effect of fast neutron irradiation on the performance of synthetic single crystal diamond particle detectors. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(7-9): 841–845.
8. Zhang M., Xia Y., Wang L., Gu B. CVD diamond devices for charged particle detection. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 555–558.
9. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
10. Николаенко В.А., Красиков Е.А., Амаев А.Д. Влияние повторного облучения на радиационные повреждения в алмазе. *Атомная энергия* 2013; 114(2): 103–104.
11. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Latushko M.I., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2013; 304: 5–10.
12. Mankin R.W., Callahan P.S. Derivation of equations which relate the effective surface charge density of a dielectric or electret to measurable parameters. *Journal of Applied Physics* 1977; 48(3): 1372–1374.
13. Берман Л.С., Клингер П.М., Фистуль В.И. Определение параметров глубоких центров в перекомпенсированном полупроводнике методом температурной зависимости емкости и активной проводимости. *Физика и техника полупроводников* 1989; 23(11): 1947–1950.
14. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Ксеневич В.К., Поклонская О.Н., Карькин А.Е., Ральченко В.Г. и др. *В кн.: Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. трудов VII Междунар. конф., 28 июня – 1 июля 2010 г., Санкт-Петербург.* СПб.: Изд-во Политехн. ун-та; 2010. С.157–158.
15. Casari C.S., Li Bassi A., Baserga A., Ravagnan L., Piseri P., Lenardi C. et al. Low-frequency modes in the Raman spectrum of *sp–sp*^{2} nanostructured carbon. *Physical Review B* 2008;77(19):195444(7pp.).

References

1. Poklonskaya O.N., Vyrko S.A., Lapchuk N.M. Implantirovannyy vysokoenergeticheskimi ionami ksenona kristall prirodnogo almaza: sostoyanie spinovogo stekla. [A natural diamond crystal implanted with high-energy xenon ions: the state of spin glass]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya fiziko-matematicheskikh nauk* 2013; (4): 78–83. (In Russian).
2. Poklonski N.A., Lapchuk T.M., Gorbachuk N.I., Nikolaenko V.A., Bachuchin I.V. Nanostructuring of crystalline grains of natural diamond using ionizing radiation. *Semiconductors* 2005;39(8):894–897.
3. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Prawer S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1999; 148: 626–633.
4. Almaviva S., Angelone M., Marinelli M., Milani E., Pillon M., Prestopino G. et al. Characterization of damage induced by heavy neutron irradiation on multilayered ^{6}LiF-single crystal chemical vapor deposition diamond detectors. *J. Appl. Phys.* 2009; 106(7): 073501(10pp.).
5. Mita Y., Yamada Y., Nisida Y., Okada M., Nakashima T. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond. *Physica B* 2006; 376-377: 288–291.
6. Yano T., Sawabe T., Yoshida K., Yamamoto Y. High-temperature neutron irradiation effects on CVD-diamond, silicon and silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials* 2009; 386-388: 1018–1022.
7. Lohstroh A., Sellin P.J., Gkoumas S., Al-Barakaty H., Veeramani P., Özsan M.E. et al. The effect of fast neutron irradiation on the performance of synthetic single crystal diamond particle detectors. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(7-9): 841–845.
8. Zhang M., Xia Y., Wang L., Gu B. CVD diamond devices for charged particle detection. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 555–558.
9. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
10. Nikolaenko V.A., Krasikov E.A., Amayev A.D. Effect of re-irradiation on radiation damage in diamond. A*tomic Energy* 2013; 114(2): 122–127.
11. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Latushko M.I., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2013; 304: 5–10.
12. Mankin R.W., Callahan P.S. Derivation of equations which relate the effective surface charge density of a dielectric or electret to measurable parameters. *Journal of Applied Physics* 1977; 48(3): 1372–1374.
13. Berman L.S., Klinger P.M., Fistul' V.I. Determination of the parameters of deep centers in an overcompensated semiconductor from the temperature dependence of the capacitance and active conductance. *Soviet Physics. Semiconductors* 1989; 23(11): 1206–1208.
14. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Ksenevich V.K., Poklonskaya O.N., Kar'kin A.E., Ral'chenko V.G. et al. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. VII Int. conf., 28 June – 1 July 2010, Saint-Petersburg.* SPb.: Polytech. Univ. Publ.; 2010. p.157–158. (In Russian).
15. Casari C.S., Li Bassi A., Baserga A., Ravagnan L., Piseri P., Lenardi C. et al. Low-frequency modes in the Raman spectrum of *sp–sp*^{2} nanostructured carbon. *Physical Review B* 2008; 77(19): 195444(7pp.).

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕНОГО ПРИ СОПРЯЖЕНИИ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ag_2S/TGA

Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов
Воронежский государственный университет,
Университетская площадь, 1, 394068 Воронеж, Россия, tamara-shatskikh@rambler.ru,
grevtseva_ig@inbox.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru, windmaster7@yandex.ru

В работе исследованы люминесцентные свойства красителя индоцианина зеленого (ICG) при его сопряжении с квантовыми точками (КТ) Ag_2S, пассированными тиогликолевой кислотой. Показано, что сопряжение мономеров с КТ Ag_2S средним размером 2.5 нм приводит к сдвигу полосы свечения мономеров ICG на 24 нм при одновременном увеличении интенсивности его свечения в 10 раз, а свечения КТ в 20 раз. Сопряжение J-агрегатов ICG с КТ Ag_2S средним размером 2.1 нм обеспечивает формирование высокоупорядоченных J-агрегатов усиление их люминесценции в 1,5 раза.

Ключевые слова: индоцианин зеленый; квантовые точки Ag_2S; люминесценция; мономер; J-агрегат.

TRANSFORMATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF INDICIANIAN GREEN UNDER CONJUGATION WITH Ag_2S/TGA QUANTUM DOTS

T.S. Kondratenko[1)], I.G. Grevtseva[1)], O.V. Ovchinnikov[1)], M.S. Smirnov[1)], S.V. Aslanov[1)]
Voronezh State University, 1 University Sq., 394068 Voronezh, Russia,
tamara-shatskikh@rambler.ru, grevtseva_ig@inbox.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru,
smirnov_m_s@mail.ru, windmaster7@yandex.ru

Luminescent structures, based on indocyanine green in the form of monomers and J-aggregates, conjugated with colloidal quantum dots of silver sulfide, passivated with thioglycolic acid (Ag_2S/TGA QDs) with average size of 2.1-2.5 nm were investigated In this work. It is shown that the conjugation of ICG molecules with colloidal Ag_2S QDs provides the transformation of dye luminescent properties and the ability to control the position and intensity of luminescence band. For hybrid structures, based on ICG monomers and Ag_2S QDs with an average size of 2.5 nm, there is a shift in the luminescence band of dye monomers by 24 nm while simultaneously increasing the intensity of its luminescence by 10 times, and QDs luminescence increases by 20 times. The conjugation of ICG J-aggregates with Ag_2S QDs with average size of 2.1 nm enhances their luminescence by a factor of 1.5 due to the highly ordered assembly of dye molecules in the presence of Ag_2S QDs.

Keywords: indocyanine green; Ag_2S quantum dots; luminescence; monomer; J-aggregate.

Введение

Разработка устойчивых мультифункциональных комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов in vivo, является актуальной проблемой для тераностики онкологических заболеваний [1, 2]. Одним из перспективных материалов в данной области являются комплексы на основе индоцианина зеленого (ICG) с поглощением и люминесценцией в ближней ИК области, совпадающей с терапевтическим окном прозрачности биотканей. Однако, сравнительно невысокий квантовый выход его ИК люминесценции (около 0.14), заметное фотообесцвечивание, выход триплетов (около 0.25) делают актуальными исследования, направленные на улучшение указанных параметров. В литературе известны исследования, посвященные улучшению его параметров за инкапсуляция с использованием производных фосфата кальция [3], мезопористых кремневых наночастиц [4], полимерных нанокомпозитов [5], связывание нановолокнами, плазмонными наночастицами [6]. Однако рассматриваемые в данных работах гибридные системы сохраняют сравнительно низкие ИК люминесцентные параметры при сложных технологиях приготовления. Одним из вариантов улучшения люминесцентных характеристик может быть сопряжение красителя с квантовыми точками. В данной работе исследованы люминесцирующие конструкции на основе индоцианина зеленого в форме мономеров и J-агрегатов, сопряженного с коллоидными квантовыми точками сульфида серебра, пассивированными тиогликолиевой кислотой (КТ Ag_2S/TGA) средними размерами 2.1-2.5 нм.

Материалы и методика исследования

Для получения КТ Ag_2S/TGA использовали однокомпонентную методику синтеза, подробно описанную в работе [7]. В случае однокомпонентной методики синтеза в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра $AgNO_3$, а в качестве источника ионов серы и одновременно пассиватора интерфейсов квантовых точек - молекулы TGA. Смешивали водные растворы $AgNO_3$ и TGA в молярном соотношении 1:1 с последующим доведением значения показателя pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. Управление размером частиц, в рамках данного подхода к синтезу, достигали путем вариации температуры в области реакции от 25°C до 95°C и времени выдерживания от 30 минут до 24 часов. Для удаления побочных продуктов реакции в водный коллоидный раствор квантовых точек добавляли этанол/ацетон до 50 % и центрифугировали. Полученные квантовые точки повторно растворяли в дистиллированной воде. Процедуру очистки повторяли несколько

раз. Сопряжение полученных квантовых точек Ag_2S с молекулами ICG осуществляли путем смешивания водного раствора красителя с коллоидным раствором КТ Ag_2S/TGA. Краситель присутствует в растворе в форме мономера при концентрации 10^{-5} моль/л, что соответствует концентрации 10^{-3} моль ICG/моль КТ (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме коллоидного раствора J-агрегаты ICG получали из водного раствора 10^{-5} моль/л посредством его выдерживания в темноте при комнатной температуре в течение 90 часов. В работе использован ICG высокой чистоты фирмы Sigma–Aldrich.

Размер коллоидных КТ Ag_2S устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (JEOL 2000FX) показал дифракцию от (031) атомных плоскостей моноклинной решетки Ag_2S (группа симметрии P 21/c).

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения приготовленных образцов исследовались с помощью абсорбционного спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Исследования спектров люминесценции коллоидных квантовых точек и их смесей с молекулами ICG проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО) с высокостабильным малошумящим фотодиодом PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем. Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 660 нм (200 мВт) и 808 нм (500 мВт). Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения смесей КТ Ag_2S/TGA с молекулами ICG не претерпевают существенных изменения при сопряжении. Для исследуемых растворов наблюдается полоса поглощения с максимумом 780 нм, соответствующая поглощению мономеров ICG, и 718 нм, соответствующая поглощению димером красителя, также имеется полоса в области 895 нм, соответствующая поглощению J-агрегатов [8] (рис. 1а). Спектры поглощения КТ представляют собой размытые кривые с увеличением оптической плотности в областях 400-600 нм (для КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.1 нм) и 600-800 нм (для КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.5 нм). Бесструктурность полосы обусловлена значительным разбросом по размеру и наличием примесного поглощения, характерного для соединения Ag_2S вследствие его нестихеометричности.

Для полученных смесей ICG с КТ исследовали спектрально-люминесцентные свойства. На рис. 1б представлены спектры фотолюминесценции для КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.5 нм, сопряженных с мономерами ICG, возбуждаемой излучением 660 нм, приходящегося на область поглощения КТ, и для КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.1 нм, сопряженных с J-агрегатами красителя, возбуждаемой излучением 808 нм, приходящимся на область поглощения красителя.

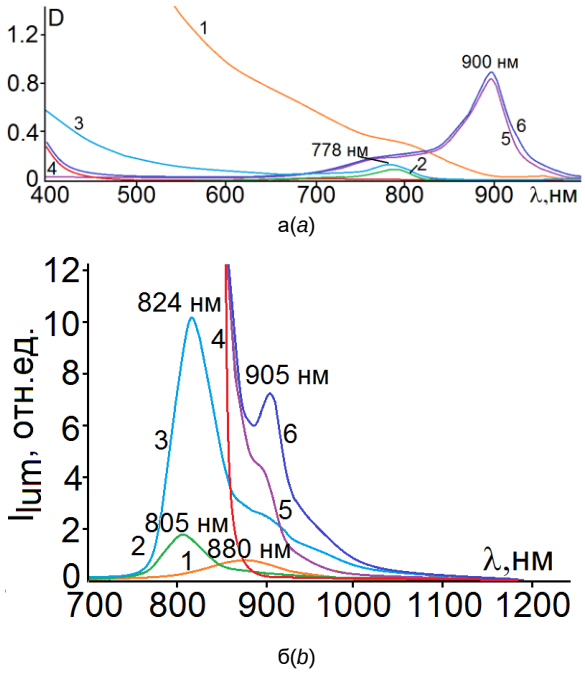


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (а) и фотолюминесценции КТ Ag_2S/TGA, ICG и их смесей. 1- КТ Ag_2S/TGA (2.5 нм); 2 - ICG (10^{-3} м.д.); 3 - КТ Ag_2S/TGA (2.5 нм)+ICG (10^{-3} м.д.); 4 – КТ Ag_2S/TGA (2.1 нм); 5 - ICG (10^{-3} м.д.); 6 - КТ Ag_2S/TGA (2.1 нм)+ ICG (10^{-3} м.д.)

Fig. 1. UV-Vis absorption (a) and photoluminescence spectra (b) of Ag_2S/TGA QDs, ICG and their mixtures. 1- Ag_2S/TGA QDs (2.5 nm); 2 - ICG (10^{-3} m.f.); 3 - Ag_2S/TGA QDs (2.5 nm)+ICG (10^{-3} m.f.); 4 – Ag_2S/TGA QDs (2.1 nm); 5 - ICG (10^{-3} m.f.); 6 - Ag_2S/TGA QDs (2.1 nm)+ICG (10^{-3} m.f.)

В спектрах люминесценции КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.5 нм наблюдали свечение в области 880 нм. Данная полоса люминесценции имеет значительный стоксов сдвиг относительно положения экситонного перехода в оптическом поглощении и полуширину, что свидетельствуют о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения. Основным механизмом свечения является рекомбинация свободных дырок с электронами, локализованными на центрах свечения [7]. В спектрах люминесценции красителя максимум в 805 нм, соответствующий свечению его мономерной формы [8] (Рис.1б). В смесях красителя с КТ Ag_2S/TGA наблюдали сдвиг максимума люминесценции мономера ICG на 24 нм в длинноволновую область и увеличение интенсивности свечения в 10 раз для концентрации 10^{-3} м.д. При этом в области люминесценции КТ Ag2S/TGA интенсивность люминесценции также возрастает почти в 20 раз.

Наблюдаемая сложная картина в спектрах люминесценции смесей КТ Ag_2S/TGA и ICG, по-видимому, связана с гибридной ассоциацией. Отрицательный заряд интерфейса КТ Ag_2S/TGA не способствует J-агрегации красителя. По-видимому, возникают гибридные наноструктуры, для которых характерно уменьшение подвижности полиметиновой цепи ICG, что приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в области 800 нм. При этом, имеющее место увеличение интенсивности свечения КТ Ag_2S/TGA в области 880 нм обуслов-

лено резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от красителя к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/TGA.

Для КТ Ag_2S/TGA средним размером 2.1 нм при возбуждении не наблюдали свечения в ИК области (рис. 1б). Для J-агрегатов красителя при этом имеется широкая бесструктурная полоса в области 905 нм, соответствующая люминесценции транс-J-агрегатов ICG. Малая интенсивность и большая полуширина свидетельствуют о низкой степени упорядоченности молекул в J-агрегате. В смеси КТ и раствора ICG данная полоса увеличивается по интенсивности в 1.5 раза и имеет явно выраженный максимум в 905 нм. По-видимому, в этом случае возникают гибридные наноструктуры, при образовании которых формируются высокоупорядоченные J-агрегаты, что приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в области 905 нм. Таким образом, сопряжение молекул ICG с коллоидными КТ Ag_2S обеспечивает трансформацию люминесцентных свойств красителя и возможность управления положением и интенсивностью полосы свечения.

Заключение

В работе исследованы люминесцирующие конструкции на основе индоцианина зеленого в форме мономеров и J-агрегатов, сопряженного с коллоидными квантовыми точками сульфида серебра, пассивированными тиогликолевой кислотой (КТ Ag_2S/TGA) средними размерами 2.1-2.5 нм. Показано, что сопряжение молекул ICG с коллоидными КТ Ag_2S обеспечивает трансформацию люминесцентных свойств красителя и возможность управления положением и интенсивностью полосы свечения. Для гибридных конструкций на основе мономеров ICG и КТ Ag2S средним размером 2.5 нм наблюдается сдвиг полосы свечения мономеров красителя на 24 нм при одновременном увеличении интенсивности его свечения в 10 раз, а свечения КТ в 20 раз. Сопряжение J-агрегатов ICG с КТ Ag_2S средним размером 2.1 нм обеспечивает усиление их люминесценции в 1,5 раза за счет высокоупорядоченной сборки молекул красителя в присутствии КТ Ag_2S.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-586.2019.2).

Библиографические ссылки

1. Jianhong Zhao, Junwei Chen, Shengnan Ma, Qianqian Liu, Lixian Huang, Xiani Chen, Kaiyan Lou, Wei Wang. Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2018; 8(3): 320-338
2. Junjia Liu, Chen Liu, Wei He. Fluorophores and Their Applications as Molecular Probes in Living Cells. *Current Organic Chemistry* 2013; 17(6): 564 – 579
3. Erhan I˙. Altınoğlu, Timothy J. Russin, James M. Kaiser, Brian M. Barth, Peter C. Eklund, Mark Kester, James H. Adair. Near-Infrared Emitting Fluorophore-Doped Calcium Phosphate Nanoparticles for In Vivo Imaging of Human Breast Cancer. *ACS Nano* 2008; 2(10): 2075-2084
4. Chia-Hung Lee, Shih-Hsun Cheng, Yu-Jing Wang, Yu-Ching Chen, Nai-Tzu Chen, Jeffrey Souris, Chin-Tu Chen, Chung-Yuan Mou, Chung-Shi Yang, Leu-Wei Lo. Near-Infrared Mesoporous Silica Nanoparticles for Optical Imaging: Characterization and In Vivo Biodistribution. *Advanced Functional Materials* 2009; 19(2): 215-222
5. Ronak H. Patel, Aniket S. Wadajkar, Nimit L. Patel, Venkaiah C. Kavuri, Kytai T. Nguyen, Hanli Liu. Multifunctionality of indocyanine green-loaded biodegradable nanoparticles for enhanced optical imaging and hyperthermia intervention of cancer. *Journal of Biomedical Optics* 2012; 17(4): 046003.
6. Chen Q, Liang C, Wang X, He J, Li Y, Liu Z. An albumin-based theranostic nano-agent for dual-modal imaging guided photothermal therapy to inhibit lymphatic metastasis of cancer post surgery. *Biomaterials* 2014; 35: 9355-62.
7. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Кондратенко Т.С., Перепелица А.С., Гревцева И.Г., Асланов С.В. Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами-метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag2S, пассивированных тиогликолевой кислотой. *Оптика и спектроскопия* 2018; 125(1): 105-110(5).
8. Philip R., Penzkofer A., Bäumler W., Szeimies R.M., Abels C. Absorption and fluorescence spectroscopic investigation of indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 96(1–3): 137-148(9).

References

1. Jianhong Zhao, Junwei Chen, Shengnan Ma, Qianqian Liu, Lixian Huang, Xiani Chen, Kaiyan Lou, Wei Wang. Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2018; 8(3): 320-338
2. Junjia Liu, Chen Liu, Wei He. Fluorophores and Their Applications as Molecular Probes in Living Cells. *Current Organic Chemistry* 2013; 17(6): 564 – 579
3. Erhan I˙. Altınoğlu, Timothy J. Russin, James M. Kaiser, Brian M. Barth, Peter C. Eklund, Mark Kester, James H. Adair. Near-Infrared Emitting Fluorophore-Doped Calcium Phosphate Nanoparticles for In Vivo Imaging of Human Breast Cancer. *ACS Nano* 2008; 2(10): 2075-2084
4. Chia-Hung Lee, Shih-Hsun Cheng, Yu-Jing Wang, Yu-Ching Chen, Nai-Tzu Chen, Jeffrey Souris, Chin-Tu Chen, Chung-Yuan Mou, Chung-Shi Yang, Leu-Wei Lo. Near-Infrared Mesoporous Silica Nanoparticles for Optical Imaging: Characterization and In Vivo Biodistribution. *Advanced Functional Materials* 2009; 19(2): 215-222
5. Ronak H. Patel, Aniket S. Wadajkar, Nimit L. Patel, Venkaiah C. Kavuri, Kytai T. Nguyen, Hanli Liu. Multifunctionality of indocyanine green-loaded biodegradable nanoparticles for enhanced optical imaging and hyperthermia intervention of cancer. *Journal of Biomedical Optics* 2012; 17(4): 046003.
6. Chen Q, Liang C, Wang X, He J, Li Y, Liu Z. An albumin-based theranostic nano-agent for dual-modal imaging guided photothermal therapy to inhibit lymphatic metastasis of cancer post surgery. *Biomaterials* 2014; 35: 9355-62.
7. O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, T. S. Kondratenko, A. S. Perepelitsa, I. G. Grevtseva, S. V. Aslanov. Singlet-Oxygen Sensitization by Associates of Methylene Blue with Colloidal Ag2S Quantum Dots Passivated by Thioglycolic Acid. *Optics and Spectroscopy* 2018; 125(1): 107-112.
8. Philip R., Penzkofer A., Bäumler W., Szeimies R.M., Abels C. Absorption and fluorescence spectroscopic investigation of indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 96(1–3): 137-148(9).

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ TiZrN НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

С.Д. Латушкина[1)], А.И. Лотков[2)], В.И. Копылов[1)], О.И. Посылкина[1)], В.А. Шкробот[1)]
[1)]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, phti@tut.by
[2)]*Институт прочности и материаловедения СО РАН,*
пр. Академический 2/1, 634021 Томск, Россия

Методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированных плазменных потоков получены нанокристаллические многокомпонентные покрытия TiZrN на титановых сплавах после равноканального углового прессования. Приведены результаты изучения структуры, механических свойств покрытий на основе TiN в зависимости от содержания легирующего элемента (Zr). Определены особенности адгезионных свойств и электрохимического поведения покрытий в зависимости от химического состава основы. Установлено, что многокомпонентные покрытия TiZrN обеспечивают повышение микротвердости и коррозионной стойкости титановых сплавов.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение; титановые сплавы; сепарация плазменного потока; нанокристаллические покрытия; микротвердость; адгезионная прочность; электрохимические характеристики.

FORMATION OF PROTECTIVE VACUUM-PLASMA TiZrN COATING ON TITANIUM ALLOYS AFTER EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING

S.D. Latushkina[1)], A.I. Lotkov[2)], V.I. Kopylov[1)], O.I. Posylkina[1)], V.A. Shkrobot[1)]
[1)]*Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,*
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, phti@tut.by
[2)]*Institute of Strength and Materials Science*
of the Siberian department of the Russian Academy of Sciences,
2/1 Akademichesky Ave., 634021 Tomsk, Russia

By the method of vacuum-arc deposition from separated plasma flows, nanocrystalline multicomponent TiZrN coatings on titanium alloys were obtained after equal-channel angular pressing. The results of studying the structure, mechanical properties of coatings based on TiN, depending on the content of the alloying element (Zr). The specific features of the adhesive properties and the electrochemical behavior of the coatings are determined depending on the chemical composition of the substrate. It is established that the multicomponent coatings of TiZrN provide an increase in the microhardness and corrosion resistance of titanium alloys.

Keywords: vacuum arc deposition; titanium alloys; plasma flow separation; nanocrystalline coatings; microhardness; adhesive strength; electrochemical characteristics.

Введение

Титан и его сплавы занимают лидирующие позиции по применению в медицине среди других металлических материалов [1]. Для медицины важными свойствам титана являются его высокая удельная прочность, высокая биосовместимость, отсутствие токсичности и аллергических реакций организма, а также высокая коррозионная стойкость в физиологической среде. Как оказалось, высокую биосовместимость показывают сплавы титана (ВТ10, Grade1-Grade 4), прочностные свойства которых в крупнозернистом состоянии невысоки. Легированный титан типа ВТ6 (Grade5 по классификации ASTM) с высокими механическими свойствами широко используется для создания имплантатов. Однако в последнее время разрабатываются сплавы на основе титана, способные заменить его, так как он содержит ванадий и алюминий, которые являются неблагоприятными элементами для организма человека.

В настоящее время стратегическим направлением по улучшению механических свойств нелегированного технического титана является измельчение зеренной структуры до субмикрокристаллического (с размером зерен от 0.1 до 1 мкм) или наноструктурного масштаба (размером зерен менее 100 нм). Это возможно с использованием методов интенсивной пластической деформации, позволяющих накапливать очень большие пластические деформации без изменения размеров исходной заготовки и без ее разрушения. Однако, при помещении имплантата в организм человека, из-за взаимодействия с физиологической средой может происходить его наводороживание. Модельные исследования показали, что в физиологических растворах технический титан проявляет невысокую коррозионную стойкость, в том числе и к водороду. В крупнозернистых материалах могут формироваться пластинчатые гидриды по границам зерен, которые приводят к быстрому образованию трещин и разрушению материала имплантата [2].

Решением проблемы является создание защитных биосовместимых барьерных слоев для уменьшения проникновения водорода при взаимодействии с неблагоприятной средой. Наиболее перспективными представляются многокомпонентные

покрытия на основе нитрида титана, осаждаемые из плазмы вакуумно-дугового разряда. Данная технология позволяет получать покрытия с уникальными свойствами: малый размер кристаллитов, прочные энергии связи на границах раздела, особые физико-механические свойства, существенно отличающиеся от свойств объемных образцов из того же материала, обеспечивающие одновременное повышение прочностных и защитных свойств [3, 4].

Однако проблема обеспечения коррозионной стойкости таких покрытий остается не до конца решенной. Вследствие физических особенностей формирования дугового разряда плазменный поток содержит микрокапельную фракцию материала катода, что приводит к нарушению однородности формируемых покрытий, повышению их дефектности, пористости и как следствие снижению коррозионной стойкости. Применение сепарирующих систем, обеспечивающих транспортировку на поверхность конденсации только ионную составляющую плазменного потока, позволяет формировать покрытия с минимальной дефектностью и однородностью [5, 6].

Материалы и методы испытаний

Вакуумно-дуговое осаждение покрытий проводилось на модернизированной установке УРМ3.279.048, оснащенной сепаратором макрочастиц, путем одновременного распыления катодов из титана и циркония в среде очищенного азота при парциальном давлении $0.6 \cdot 10^{-2}$ Па. Потенциал смещения на подложке составлял – 80 В. В качестве основы использовались образцы из титана ВТ1-0 и сплава Ti-0.2Pd, подвергнутые обработке методом равноканального углового прессования [7]. Управление фазовым составом покрытий обеспечивали изменением тока дугового разряда на дополнительном катоде (Zr).

Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов 30-120 град в фильтрованном CuK_α-излучении.

Поверхность и структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе РЭМ S-4800 Hitachi. Элементный состав покрытий определяли электронным микрозондом JEOL JXA 8500-F.

Микротвердость покрытий измеряли нанотвердомером Duramin при нагрузке 25 г.

Для определения адгезии, коэффициента трения осажденных покрытий использовали скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). В качестве индентора использовался алмаз конической формы с радиусом закругления при вершине 0,2 мм. Нагрузка на наконечник возрастала от 1 Н до 70 Н. Электрохимические характеристики покрытий определяли при помощи потенциостата Multi Autolab M 204. Измерения проводились в 3%-ном растворе NaCl.

Результаты и их обсуждение

Известно, что малый размер зерен обусловливает большую развитость и протяженность межзеренных границ, что, в свою очередь, определяет комплекс явлений, связанных с изменением свойств материала за счет увеличения доли вклада поверхности в общие свойства системы.

Исследования структуры покрытия TiZrN показали, при введении легирующего элемента (циркония) в покрытия на основе нитрида титана происходит изменение структуры конденсатов от столбчатой, характерной для мононитридных покрытий, к мелкозернистой (рис. 1).

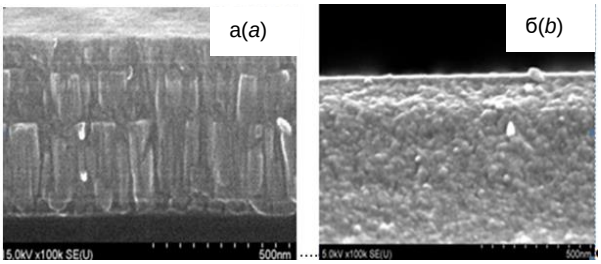


Рис. 1. Фрактограммы покрытий TiN и TiZrN: а - TiN, б – TiZrN

Fig. 1. Coating fractograms TiN и TiZrN: ***a*** - TiN, *b* – TiZrN

Рентгеноструктурные исследования показали, что для покрытий системы TiZrN вне зависимости от концентрации Zr основной кристаллической составляющей является твердый раствор $Ti_{1-x}Zr_xN$ на основе кубической решетки структурного типа NaCl. При различных концентрациях Zr для покрытий TiZrN интенсивность отражения от кристаллографической плоскости (111) является максимальной, что возможно, связано с минимизацией общей свободной энергии покрытия, которая включает в себя энергию деформации и поверхностную энергию. Значение поверхностной энергии определяется суммой поверхностных энергий всех кристаллитов, в то время как энергия деформации связана с остаточными напряжениями в покрытии и наличием дефектов, возникающих вследствие ионной бомбардировки. Изменение параметра решетки покрытий TiZrN с 0.4288 до 0.4456 нм при повышении концентрации Zr свидетельствует об образовании твердого раствора $Ti_{1-x}Zr_xN$ на основе решетки TiN (табл.1).

Табл. 1. Структурные характеристики и микротвердость покрытий TiZrN в зависимости от параметров осаждения (P=$3 \cdot 10^{-2}$ Па, I_{Ti}=60 А)

Table 1. Structural characteristics and microhardness of coatings TiZrN depending on deposition parameters (P=$3 \cdot 10^{-2}$ Па, I_{Ti}=60 А)

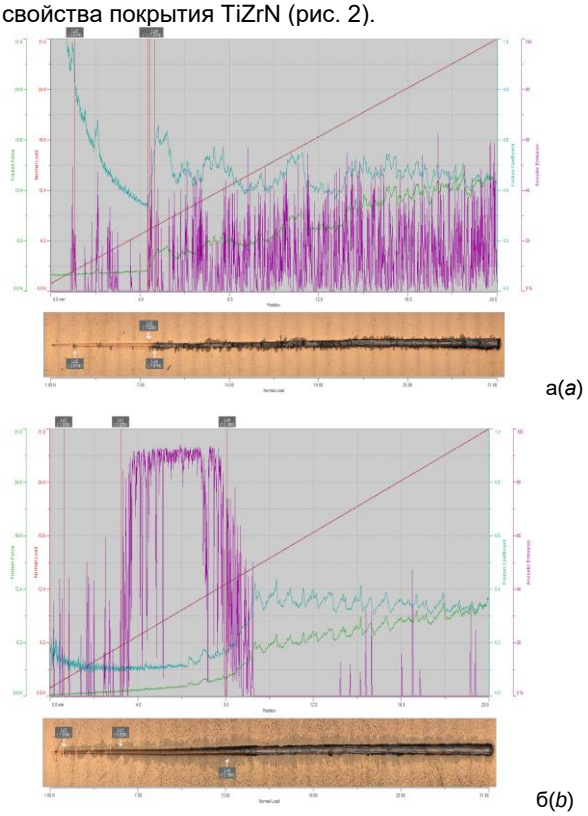
Покрытие	I_{Zr}, А	Zr, ат.%	Ti, ат.%	N, ат.%	*a*, нм	*D*, нм	*H*, ГПа
TiZrN	40	4.34	46.91	48.75	0.4288	8.8	29.6
	50	7.82	42.95	49.23	0.4326	7.6	35.3
	60	11.71	38.15	50.14	0.4348	6.9	36.5
	70	17.16	32.92	49.92	0.4432	6.5	36.7
	80	21.71	28.22	50.07	0.4456	6.4	35.8
TiN	-	-	48.23	51.77	0.4245	37.8	22.2

Введение легирующего элемента (Zr) в покрытие TiN приводит к уменьшению размера зерна до 6-9 нм для исследуемого диапазона концентраций циркония 4-21 ат. %, в то время как для покрытий TiN эта величина составляет 40 нм.

Установлено, что микротвердость многокомпонентных TiZrN покрытий увеличивается до 37 ГПа с увеличением содержания циркония в покрытии до

17 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации циркония в покрытии не приводит к повышению его микротвердости.

Для проведения испытаний на адгезионную прочность и коррозионную стойкость были выбраны образцы с покрытием TiZrN (9 ат.% Zr, 41 ат.%Ti). Как показали эксперименты, химический состав основы существенно влияет на адгезионные свойства покрытия TiZrN (рис. 2).



а(*a*)

б(*b*)

Рис. 2. Адгезионные характеристики покрытий TiZrN на образцах из ВТ1-0 (а) и Ti-0,2Pd (б)

Fig. 2. Adhesion characteristics of coatings TiZrN on samples from BT1-0 (*a*) and Ti-0.2 Pd (*b*)

Посредством склерометрического анализа установлено, что покрытия на образцах из ВТ1-0 при испытании не отслаиваются, а истираются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия. В то время как покрытия на сплаве Ti-0.2Pd отслаиваются, что свидетельствует о различных механизмах формирования слоев на титане и его сплаве. По-видимому, в случае осаждения покрытий на сплав Ti-0.2Pd необходимо осаждение промежуточного пластичного слоя (титана) достаточной толщины для снижения напряжений в системе основа-покрытие и повышения ее адгезионной прочности.

Структурные и субструктурные неоднородности строения поверхностного слоя повышают в определенной мере его электрохимическую гетерогенность и способствуют тем самым возрастанию скорости растворения материала, а также протеканию локальных коррозионных процессов. Следовательно, формирование мелкодисперсной структуры покрытий TiZrN с равномерным распределением элементного состава по объему покрытия при осаждении покрытий из сепарированных плазменных потоков должно обеспечивать повышение коррозионной стойкости системы основа – покрытие.

Изучение электрохимического поведения образцов титана ВТ1-0, сплава Ti-0.2Pd и вышеперечисленных образцов с покрытиями TiZrN соответственно, проводили в 3%-ном растворе NaCl. Как показали исследования, применение покрытий повышает коррозионную стойкость как титана ВТ1-0, так и сплава Ti-0.2Pd (рис. 3, 4).

Согласно полученным результатам, наибольший эффект повышения коррозионной стойкости при осаждении покрытий наблюдается для образцов титана ВТ1-0 (табл. 2). Для системы покрытие TiZrN-Ti-0.2Pd установлено значительное уменьшение тока коррозии, сдвиг в положительную сторону стандартного электродного потенциала, в то время как потенциал коррозии существенно не изменился.

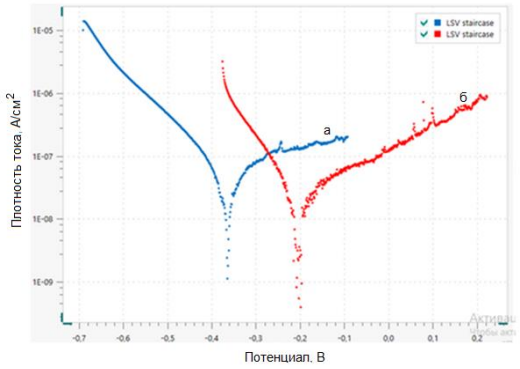


Рис. 3. Поляризационные кривые образца Ti (а) и образца Ti с покрытием TiZrN (б)

Fig. 3. Polarization curves of sample Ti (*a*) and sample Ti coated TiZrN (*b*)

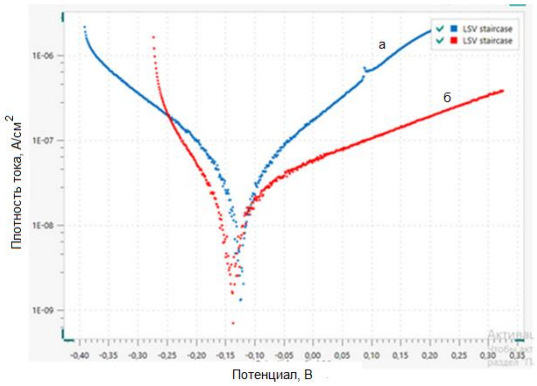


Рис. 4 Поляризационные кривые образца Ti-0.2Pd (а) и образца Ti-0.2Pd и с покрытием TiZrN (б)

Fig. 4 Polarization curves of sample Ti-0.2Pd (*a*) and sample Ti-0.2Pd coated TiZrN (*b*)

Табл. 2. Электрохимические характеристики

Table 2. Electrochemical characteristics

Материал	$E_{ст}$, мВ	E_{corr}, мВ	$i_{corr}\cdot10^{-8}$, А
Ti	-392	-362	4.02
образец Ti с покрытием TiZrN	-76 В	-203	2.19
Ti-Pd	-91	-124	2.92
образец с покрытием TiZrN	26	-138	0.92

Низкие значения анодных токов в случае систем покрытие TiZrN–основа, обусловлены, по-видимому, как структурой материала покрытия, так и повышенной коррозионной стойкостью нитридов переходных металлов.

Заключение

Применение метода вакуумно-дугового осаждения из потоков катодно-дуговой сепарированной плазмы позволило сформировать многокомпонентные нанокристаллические покрытия TiZrN с размером зерна 6-9 нм и микротвердостью 35-37 ГПа в зависимости от содержания Zr. Определены особенности адгезионных свойств и электрохимического поведения покрытий в зависимости от химического состава основы. Установлено, что многокомпонентные покрытия TiZrN позволяют повысить коррозионную стойкость титановых сплавов.

Библиографические ссылки

1. Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys. *JOM* 2008; (3): 46-49.
2. Rack H.J., Qaz J.I. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering* 2006; (2): 1269-1277.
3. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. Thin Solid Films 2005; 476(2): 1-29.
4. Коротаев А.Д. Особенности структурнофазового и упруго-напряженного состояния нанокомпозитных сверхтвердых покрытий на основе TiN. *Физическая мезомеханика* 2011; 14(5): 87-97.
5. Fox-Rabinovich G.S. et al. Nano-crystalline filtered arc deposition TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications. *Surface and Coatings Technology* 2004; 177: 800-811.
6. Латушкина С.Д., Романов И.М., Жижченко А.Г., Посылкина О.И. Вакуумно-дуговые наноструктурные покрытия на основе нитрида титана. *Перспективные материалы* 2014; (6): 49-55.
7. Копылов В.И. и др. Исследование структуры, механических и коррозионных свойств субмикрокристаллических титановых сплавов, полученных методом РКУ-прессования. В кн.1.: Астапчик С.А., редактор. Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». (18-20 сентября 2013 года), г. Минск. Минск: ФТИ НАН Беларуси; 2013. С. 192-215.

References

1. Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys. *JOM* 2008; (3): 46-49.
2. Rack H.J., Qaz J.I. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering* 2006; (2): 1269-1277.
3. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. Thin Solid Films 2005; 476(2): 1-29.
4. Korotaev A.D. Osobennosti strukturnofazovogo i uprugo-napryazhennogo sostoyaniya nanokompozitnykh sverkhtverdykh pokrytiy na osnove TiN. [Features of the structural-phase and elastic-stressed state of TiN-based nanocomposite superhard coatings]. *Fizicheskaya mezomekhanika* 2011; 14(5): 8797. (In Russian).
5. Fox-Rabinovich G.S. et al. Nano-crystalline filtered arc deposition TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications. *Surface and Coatings Technology* 2004; 177: 800811.
6. Latushkina S.D., Romanov I.M., Zhizhchenko A.G., Posylkina O.I. Vakuumno-dugovye nanostrukturnye pokrytiya na osnove nitrida titana. [Vacuum arc nanostructured coatings based on titanium nitride]. *Perspektivnye materialy* 2014; (6): 49-55. (In Russian).
7. Kopylov V.I. i dr. Issledovanie struktury, mekhanicheskikh i korrozionnykh svoystv submikrokristallicheskikh titanovykh splavov, poluchennykh metodom RKU-pressovaniya. [The study of the structure, mechanical and corrosion properties of submicrocrystalline titanium alloys, obtained by the method of ECA-pressing]. V kn.1.: Astapchik S.A., redaktor. Materialy VIII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov». (18-20 sentyabrya 2013 goda), g. Minsk. Minsk: FTI NAN Belarusi; 2013. S. 192215. (In Russian).

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СО ВЗРЫВНОЙ КИНЕТИКОЙ И ИМПУЛЬСНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

В.Ф. Мазанко[1)], Д.С. Герцрикен[1)], Ю.Н. Коваль[1)], О.А. Новомлынец[2)], Д.В. Миронов[3)], В.М. Миронов[3)], В.В. Алексеева[3])
[1)]*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com)*
[2)]*Черниговский национальный технологический университет, ул. Шевченко 95, 14035 Чернигов, Украина, oon1@ukr.net*
[3)]*Самарский государственный аграрный университет, ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия*, *dvonorim@mail.ru*

В настоящей работе проведено исследование взаимосвязи подвижности атомов и фазообразования в условиях низкотемпературных $\gamma \leftrightarrows \alpha$ превращений в сплавах Fe–Ni и создаваемых ими импульсных деформаций. Определена роль температуры воздействия в возникновении и распределении фаз и проникающих атомов.

Ключевые слова: фазообразование; импульсная деформация; мартенситное превращение.

PECULIARITIES OF PHASE FORMATION IN LOW-TEMPERATURE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS WITH A BLAST OF KINETICS AND A PULSED DEFORMATIONS

V.F. Mazanko[1)], D.S. Gertsriken[1)], Yu.M. Koval[1)], O.A. Novomlynets[2)], D.V. Mironov[3)], V.M. Mironov[3)], V.V. Alekseeva[3])
[1)]*The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev, Ukraine, deciatinka@gmail.com*
[2)]*Chernihiv National University of Technology 95 Shevchenka Str., 14027 Chernihiv, Ukraine, oon1@ukr.net*
[3)]*Samara State Agrarian University, 2 Uchebnaya Str., 446442 Ust–Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru*

In the present work we report a study of the relationship of mobility of atoms and phase formation in the conditions of the low temperature γ ⇆ α transformations in alloys of Fe–Ni and that they create the pulse deformations. The role of the influence temperature in the formation and distribution of phases and penetrating atoms is determined. It was found that at cryogenic temperatures, in contrast to the formation of a solid solution, there is a certain temperature threshold for the occurrence of the phases of introduction, below which the formation of chemical compounds is impossible. The results show that the low-temperature effect of martensitic transformations and the plastic deformation caused by them on the studied materials is characterized by the laws inherent in other types of impulse loading carried out at low temperatures. However, these regularities are significantly influenced by the phenomena accompanying martensitic transformations, which leads to the complication of the observed pattern of atomic migration and the formation of phases in metals and alloys at low temperatures.

Keywords: phase formation; impulse deformation; martensitic transformation.

Введение

Известно, что вследствие протекания мартенситных превращений происходит перераспределение атомов, приводящее к изменению фазового состава. Так, в работе [1] отмечалось, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в стали 53Х4 (4.3% Cr) миграция атомов углерода препятствует образованию ранее однородного распределения хрома в твердом растворе α-железа. Перераспределение углерода и компонентов Fe-Ni сплавов при $\gamma \leftrightarrows \alpha$ - превращениях отмечено в [2, 3]. Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи подвижности атомов и фазообразования в условиях низкотемпературных превращений и создаваемых ими импульсных деформаций и определение роли температуры воздействия в возникновении и распределении фаз и проникающих атомов.

Основная часть

Поскольку мартенситное превращение с атермической кинетикой и большим объемным эффектом можно рассматривать как деформационный процесс [3, 4], то правомерно использование превращения в качестве источника деформации, т.е. деформирование металла будет происходить одновременно с превращением. Импульсное деформирование Fe–Ni - сплавов в условиях $\gamma \leftrightarrows \alpha$ превращений осуществляли следующим образом. Для каждого эксперимента использовали изготовленную из одного и того же сплава сборку – кубический образец (α -фаза Fe–Ni-сплава), помещенный в П-образную оправку (γ фаза Fe–Ni-сплава). Затем сборку помещали в жидкий азот (сплав Fe – 33% Ni - в жидкий гелий) или печь, нагретую до ~ 900 К (рис. 1 *а*, *б*).

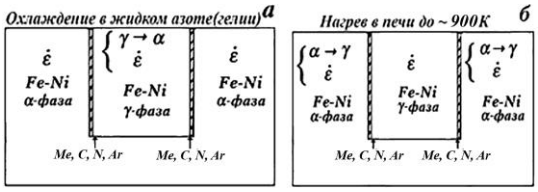


Рис. 1. Схема импульсного нагружения при охлаждении (*а*) и нагреве (*б*)

Fig. 1. The scheme of a pulse loading at cooling (a) and heating (b)

Кроме того, рассматривали взаимодействие сплавов системы Fe – 29-33 % Ni при мартенситном превращении без дополнительной деформации. В этом случае образцы в обеих модификациях имели кубическую форму. На них непосредственно наносили слои металла или насыщали поверхности легкими элементами и инертным газом. Поскольку коэффициенты линейного расширения сплава железа с 30% никеля незначительно отличаются, то в некоторых экспериментах при изучении взаимодействия железа и его сплава с медью, азотом и углеродом при однократном $\gamma \to \alpha$ превращении П-образную оправку делали из железа, а при однократном $\alpha \to \gamma$ превращении в оправку из сплава помещали кубический образец из железа.

Для изучения взаимодействия металлов с Fe–Ni сплавами, а также с железом между образцом и оправкой помещали фольги из меди, железа, никеля, молибдена и алюминия толщиной 10 – 50 мкм. Неметаллы (азот, углерод и аргон) вводили в две противолежащие стороны кубического образца сплава. Азот и аргон имплантировали в плазме тлеющем разряде, горящем в соответствующей среде, а для углерода применяли разряд в среде метана, меченого по углероду.

Взаимодействие между проникающими атомами азота и основным материалом под влиянием мартенситных превращений и создаваемой ими пластической деформации изучали в интервалах температур 243-173 и 553-613 К на сплаве железа с 30% никеля. Оказалось, что атомы азота, предварительно введенные в приповерхностный слой сплава железа с 30% никеля, который находится в аустенитном состоянии, во время $\gamma \to \alpha$ превращения проникают как в глубь материала сплава, так и в железную фольгу (или примыкающие к образцу части железной оправки), образуя с материалом последней твердый раствор с концентрацией 0,1%, которая превышает предельную для температуры 233 К. Согласно диаграмме состояния такое количество может раствориться в α-железе при температуре порядка 1173 К. При многократном деформировании за счет 10 циклов превращения в сплаве концентрация азота в железе достигает 1,5% в слое 15 - 20 мкм, а нитриды железа или никеля в сплаве выявлены не были. Следует отметить, что в условиях ударного механического или магнитноимпульсного нагружений при проникновении в α-железо азота также не были обнаружены нитриды, а только пересыщенные твердые растворы. Более высокое содержание азота в железоникелевом сплаве по сравнению с железом, по-видимому, связано не с присутствием в сплаве атомов никеля, как правило, замедляющего проникновение атомов, а с тем, что на образец действует как деформация, так и мартенситное превращение. Действительно, при переходе от железной фольги к оправке, изготовленной из сплава Fe-30%Ni в α-фазе, видим, что концентрация азота, проникшего в ее приповерхностные слои ниже, чем это имеет место для железа. Аналогичный результат имеет место при деформировании оправки, претерпевающей $\gamma \to \alpha$ - превращение, при использовании в качестве образцов железа или сплава в аустенитном состоянии. При использовании образца из никеля происходит проникновение азота на еще меньшую глубину, концентрация его в приповерхностном слое меньше в 1.5 раза и концентрационный профиль спадает с глубиной более круто. Исследование типа твердого раствора азота в железе и железоникелевом сплаве, образовавшегося в процессе $\alpha \to \gamma$ превращения, показало, что значение n_A для Fe составляет 2.038, а для Fe-Ni – 2.040.

При проникновении атомов углерода в армко железо (фольга между образцом и оправкой) под действием $\alpha \to \gamma$ превращения на рентгенограммах, снятых с поверхности образцов, наблюдается расщепление тетрагонального дублета (110) и (011), что свидетельствует о присутствии в *α* - железе более, чем 0,6% углерода, в то время как в исходном состоянии его содержание не превышает 0,003%. Параметры кристаллической решетки железа после протекания процесса массопереноса углерода составили 0.2853 (*a*), 0.2957 нм (*c*) и 0.2848 нм (*a*), 0,3002 нм (*c*), что указывает на наличие в твердом растворе соответственно 0,9% ($\gamma \to \alpha$-превращение) и 1.5% углерода ($\alpha \to \gamma$-превращение). Для железа в исходном состоянии *a* = 0.28666 нм. Растворение углерода в железоникелевом сплаве при $\alpha \to \gamma$-превращении (A_H =553 К) также сопутствует миграции атомов углерода. В исходном γ-состоянии параметр *a* равен 0.35875 нм, а после проникновения атомов углерода – 0.36180 нм. Содержание углерода в приповерхностных слоях Ni и γ-Fe-Ni, подвергнутых действию только деформации составляют соответственно 0.7 и 0.9%. Для железоникелевой оправки (исходная мартенситная фаза), претерпевшей действие только деформации значение *C* составляет менее 0.5%. Следует отметить, что для деформированных железа, никеля и сплава в обеих фазах и для подвергнутых комбинированному действию деформации и превращения в обоих температурных интервалах после проникновения атомов углерода значение n_A превышает 2 (для Fe и α-Fe-Ni) и 4 (для Ni и γ-Fe-Ni). Следовательно, растворение углерода и азота в ОЦК и ГЦК-металлах происходит по типу внедрения.

На поверхности образцов, претерпевших $\gamma \to \alpha$ - превращение, кроме твердого раствора углерода в сплаве, образуется незначительное количество карбидных фаз, не выявляемых рентгенографически. Однако на авторадиограмме-реплике, снятой с поверхности кристалла после $\gamma \to \alpha$ - превращения, видны карбиды, возникшие на границе мар-

тенсита с остаточным аустенитом (рис. 2 *а*). Наблюдаются также карбиды и в глубине железоникелевых образцов, испытавших многократные *γ* ⇆ *α* - превращения и сопровождающую их скоростную деформацию (рис. 2 *б, в*).

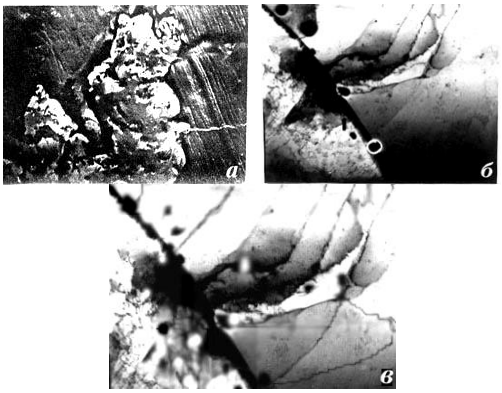


Рис. 2. Образование карбидных фаз на границе между мартенситом и остаточным аустенитом в процессе сопровождающегося импульсной пластической деформацией γ→α превращения в сплавах Fe - 30% Ni (*а*), Fe - 29% Ni (*б*) и Fe-31% Ni (в), *а* – авторадиограмма-реплика, х 4800; *б, в* – ПЭМ, х 32000.

Fig. 2. Formation of carbide phases on border between a martensite and residual austenite in the course of the turning into which is followed by a pulse plastic γ→α strain Fe alloys - 30% of Ni (a), Fe - 29% of Ni (б) and Fe-31 of % Ni (в), а – the autoradiogram-replica, x 4800; б,в – the TEM, x 32000.

Также присутствуют карбидные фазы, выявляемые только в электронном микроскопе, и на поверхности железа, подвергнутого действию лишь низкотемпературной деформации при γ→α и α→γ - превращениях. То есть образование химического соединения в процессе импульсной обработке возможно даже при температуре ниже комнатной.

С понижением температуры превращения до 185 К уменьшается как подвижность атомов углерода (и атомов металлов тоже), так и количество карбидов в диффузионной зоне (рис. 2 *в*) и концентрация углерода в твердом растворе. Превращение в сплаве Fe – 33 % Ni и превращение, сопровождающееся деформацией (образец в оправке), при 93 К увеличивают подвижность атомов, при этом растет концентрация растворенного углерода до 1.5 %, но карбиды не выявляются.

Следовательно, при криогенных температурах, в отличие от образования твердого раствора, для возникновения фаз внедрения существует некий температурный порог, ниже которого невозможно образование химических соединений.

Подобная закономерность - образование твердых растворов наблюдается при миграции атомов элементов, образующих в стационарных условиях твердые растворы замещения. Например, параметр кристаллической решетки железа (материал образца) при проникновении в него атомов меди под действием пластической деформации, создаваемой α→γ -превращением в железоникелевой оправке, увеличивается до 0.28673 нм, что соответствует содержанию в приповерхностном слое протяженностью около 15 мкм 0.5% меди. Это примерно в три раза превышает предельное значение растворимости меди в железе при температуре обработки 553 К в равновесных условиях [5]. С глубиной значение *а* уменьшается - на -0.00005 и 0.0001 нм соответственно для глубин проникновения ~15 и 30 мкм. После снятия слоя толщиной порядка 45 мкм параметр кристаллической решетки уже незначительно отличается от *а* чистого металла. Помимо образования *α* -раствора меди в железе в медной пластинке, находящейся в контакте с железным образцом внутри железоникелевой оправки, возникает *κ* -раствор железа в меди с концентрацией 0,65%Fe (*а* = 0.36080 нм). При γ→α- превращении концентрация меди в приповерхностном слое железа составляет меньшую величину – 0.4%, а содержание железа в *к* -Си не превышает 0.5%. После снятия слоя толщиной до 25-30 мкм твердые растворы рентгенографически не выявляются. Расчет количества атомов, приходящихся на элементарную ячейку твердых растворов, показал, что значение n_A, характеризующую γ-фазу (ГЦК-структура), равно 4, а α-фазу - 2. При взаимном проникновении железа и никеля при *γ* ⇆ *α* -превращениях в зоне контакта возникают α- и *γ* - твердые растворы, значения n_A для которых равны соответственно с точностью до третьего знака за запятой 2 и 4. Также происходит проникновение в железо атомов молибдена и алюминия, деформируемых с ним в контакте при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении. И в этом случае в железе образуются твердые растворы замещения алюминия и молибдена. Что же касается молибдена, то, по-видимому, его деформация была столь незначительной, что в нем практически не обнаружен твердый раствор железа. Фиксируются только на глубине до 3 мкм атомы радиоактивного изотопа ^{55}Fe. Для алюминия температура ~ 900 К (необходимый перегрев, который необходим для протекания превращения в интервале 553-613 К) близка к предплавильной, и на массоперенос, стимулированный импульсным воздействием, накладывается термически активируемая диффузия. И оценить вклад каждого из процессов в фазообразование оказалось невозможным. Следует, однако, отметить, что интерметаллические фазы в алюминии обнаружены не были.

Аналогичные результаты имеют место при взаимодействии атомов элементов замещения с железоникелевым сплавом. При комбинированном воздействии на сплав также происходит их растворение. Так, при проникновении атомов меди в сплав Fe-30%Ni в условиях γ→α и α→γ - превращениях в приповерхностном слое *α* – фазы растворяется около 0,8%, а для *γ* -раствора эта величина еще больше и почти достигает 1%. Такое большое различие в значениях концентрации вызвано не только влиянием температуры, но и тем, что в плотноупакованной структуре подвижность и растворимость в условиях импульсных воздействий больше, чем в ОЦК-структуре. Несмотря на то, что наличие в сплаве 30% никеля должно препятствовать дальнейшему растворению, содержание атомов меди в этом случае выше, чем в железе. Очевидно, это связано с тем, что параметры деформации, т.е. двойное воздействие по сравнению с одной только деформацией, оказывают на массоперенос более сильное влияние, чем наличие твердого раствора по сравнению с чистым ме-

таллом. Следует отметить, что растворение меди в уже существующем твердом растворе никеля в железе также происходит по типу замещения.

Сравнение концентраций растворенных веществ (атомов элементов замещения) в железе при деформации, создаваемой мартенситными превращениями, с таковыми для импульсного механического нагружения (1-100 c^{-1}), ультразвуковой ударной обработки (0,2 c^{-1}), магнитноимпульсного воздействия (10^3-10^4 c^{-1}) показывает, что они при столь низкой скорости нагружения (~10^2 c^{-1}) существенно меньше, чем при высоких скоростях. Этот результат аналогичен тому, что наблюдается для корреляции подвижности атомов и скорости деформации [6]. Что же касается атомов элементов внедрения, то их концентрация слабо зависит от скорости деформации.

Проникновение в металл нерастворимых примесей при $\gamma\rightarrow\alpha$ -превращении, в частности, аргона также приводит к его растворению. Так, параметр решетки α-железа (прилегающая к железоникелевому образцу фольга), содержащего инертный газ, увеличивается до 0,28672 нм. Количество инертного газа в приповерхностных слоях железа доходит до 0,085%. Содержание аргона в сплаве в результате комбинированного воздействия приближается до десятой доли процента (С=0,095%). К сожалению, сложность учета газа, находящегося в газонаполненных порах, не дает возможности точно определить тип твердого раствора. Приближенная оценка дает значение $n_л < 2$, и можно предположить, что растворение происходит по типу вычитания аналогично тому, что имеет место при других видах низкотемпературного импульсного воздействия. Что же касается $\alpha\rightarrow\gamma$ -превращения, то нагрев, необходимый для его полного протекания - 900 К, приводит к выходу газа. При проникновении таллия в процессе $\alpha\rightarrow\gamma$ - превращения на поверхности железа также образуется слой металла с незначительно увеличившимся параметром решетки *a*. Что же касается прямого $\gamma\rightarrow\alpha$-превращения, то при столь низких температурах проникает такое малое количество атомов, что изменение *a* находится в пределах ошибки эксперимента.

Заключение

Таким образом, можно сказать, что мартенситное превращение с взрывной кинетикой, которое по своей природе является бездиффузионным, стимулирует при низких температурах как миграцию атомов, так и образование фаз. Следовательно, приведенные результаты свидетельствуют о том, что низкотемпературное воздействие мартенситных превращений и вызванной ими пластической деформации на исследуемые материалы характеризуется закономерностями, присущими другим видам импульсного нагружения, осуществляемым при низких температурах. Однако на эти закономерности оказывают существенное влияние явления, сопровождающие мартенситные превращения, что приводит к усложнению наблюдаемой картины миграции атомов и образования фаз в металлах и сплавах при низких температурах.

Библиографические ссылки

1. Кораблев В.А., Кабес А.И., Накорнеева Т.Д. Распределение атомов хрома в твердом растворе на основе α-железа после $\gamma\rightarrow\alpha$ мартенситного превращения. *Термообработка и физика материалов*. 1987; (12): 36-40.
2. Ушаков А.И., Титов А.Т., Горовой А.М., Королюк В.Н. Исследование перерас-пределения химического состава при фазовых превращениях в железо-никелевых сплавах. *Физика магнитных пленок*.1975; (8): 131-132.
3. Герцрикен Д.С., Коваль Ю.Н., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Влияние мартенситных превращений на подвижность атомов в железоникелевых сплавах. *ФММ;* 1994; 77(4): 103-109.
4. Delaye l., Vanler Voorde F., Krishnan R.V. Martensite transformation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys. Shane Met. Eff. Alloys. New York - London, 1975. 351-353.
5. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Москва: Физматгиз, 1962; 2: 983 с.
6. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Игнатенко А.И. Определение длительности массопереноса и температуры импульсно деформируемого металла. *ФММ*. 2005; 99(2): 1-7.

References

1. Korablev V.A., Kabes A.I., Nakorneeva T.D. Raspredelenie atomov khroma v tverdom rastvore na osnove α-zheleza posle $\gamma\rightarrow\alpha$ martensitnogo prevrashcheniya. Termoobrabotka. i fizika materialov. 1987; (12): 36-40. (In Russian).
2. Ushakov A.I., Titov A.T., Gorovoy A.M., Korolyuk V.N. Issledovanie pereraspredeleniya khimicheskogo sostava pri fazovykh prevrashcheniyakh v zhelezo-nikelevykh splavakh. *Fizika magnitnykh plenok*.1975; (8): 131-132. (In Russian).
3. Gertsriken D.S., Koval' Yu.N., Tyshkevich V.M., Fal'chenko V.M. Vliyanie martensitnykh prevrashcheniy na podvizhnost' atomov v zhelezonikelevykh splavakh. *FMM*; 1994; 77(4): 103-109. (In Russian).
4. Delaye l., Vanler Voorde F., Krishnan R.V. Martensite transformation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys. Shane Met. Eff. Alloys. New York - London, 1975. 351-353.
5. Vol A.E. Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskikh sistem. Moscow: Fizmatgiz, 1962; 2: 983 s. (In Russian).
6. Gertsriken D.S., Mazanko V.F., Ignatenko A.I. Opredelenie dlitel'nosti massoperenosa i temperatury impul'sno deformiruemogo metalla. *FMM*. 2005; 99(2): 1-7. (In Russian).

ФОТОСШИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕЛЬЕФОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, mogilny@.bsu.by, stankevich_aleks@mail.ru

Экспериментально исследована фотостимулированная ориентация жидкокристаллического мономера поверхностью слоев новых фотосшиваемых полимеров после их натирания тканью. Показано, что явление фотостимулированной ориентации жидкокристаллических материалов характерно для фоточувствительных полимеров с реакционно-способными группами различного типа и, следовательно, с различными механизмами образования сшивок. Изменение структуры и спектров электронного поглощения фоточувствительных фрагментов полимерных цепей позволили сместить область спектральной чувствительности фотосшиваемых ориентирующих полимеров в диапазон длин волн излучения мощных светодиодов (365 нм). Этим создана возможность увеличения производительности процесса формирования ориентирующих слоев.

На примере фотосшиваемых полимеров бензальдегидного типа опробована новая технология оптической записи и постэкспозиционного формирования релаксационных поверхностных фоторельефов высокого разрешения (до 2000 мм $^{-1}$). Увеличения разрешения удалось добиться, проводя постэкспозиционную релаксацию полимерного слоя в состоянии насыщения углеводородным растворителем. Показано, что последующее однородное облучение созданных фоторельефов активирующим излучением до полного фотопревращения реакционноспособных фрагментов обеспечивает их термостабильность.

Ключевые слова: фотосшиваемые полимеры; ориентация жидкокристаллических материалов; поверхностные рельефы высокого разрешения.

PHOTO-CROSSLINKING OF POLYMERS FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AND FORMATION OF HIGH-RESOLUTION PERIODIC RELIEFS

U.V. Mahilny, A.I. Stankevich
Belarusian State University, 4 Nesavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
mogilny@bsu.by, stankevich_aleks@mail.ru

The photostimulated alignment of the liquid-crystal monomer by the surface of the layers of new photo-crosslinking polymers after rubbing with a cloth has been experimentally investigated. It has been shown that the photostimulated alignment of liquid-crystalline materials is characteristic for photosensitive polymers with reactive groups of various types and, therefore, with different mechanisms of crosslinking. Changes in the structure and electron absorption spectra of photosensitive fragments of polymer chains made it possible to shift the spectral sensitivity region of photo-crosslinking alignment polymers in the wavelength range of high power LEDs (365 nm). This created the possibility of increasing the productivity of the formation of alignment layers.

Using the example of photo-crosslinkable benzaldehyde type polymers, a new technology of optical recording and post-exposure formation of high-resolution (up to 2000 mm^{-1}) relaxation surface photo-reliefs was tested. The increase in resolution was achieved by conducting post-exposure relaxation of the polymer layer in a state of saturation with a hydrocarbon solvent. It was shown that the subsequent uniform irradiation of photo-reliefs created with activating radiation until the photo-transformation of reactive fragments is complete ensures their thermal stability.

Key words: photo-crosslinking polymers; alignment of liquid crystal materials; high resolution surface reliefs.

Введение

Фоточувствительные полимерные материалы, в которых фотохимические реакции создают химические связи между макромолекулами, т.е. происходит фотосшивание материала, изменяют свою структуру и переходят в состояние полимерной сетки. Такой переход ограничивает тепловую подвижность макромолекул, вызывает усадку материала и делает его нерастворимым.

Представления об уменьшении тепловой подвижности, т.е. о фиксации пространственного положения макромолекул, на поверхности полимерного слоя вместе с усадкой авторами работы [1] положены в основу объяснения эффекта фотостимулированной ориентации жидких кристаллов (ЖК) на поверхности слоев фотосшиваемых полимеров с бензальдегидной группой в боковой цепи. Это явление экспериментально изучалось на полимерах с однотипными фоточувствительными фрагментами, образующими сшивки. Если предложенное объяснение явления правильное, то оно должно наблюдаться для фотосшиваемых полимеров других типов. С практической точки зрения поиск новых фотосшиваемых полимеров с эффектом фотостимулированной ориентации важен для создания возможности применения при фотообработке мощных светодиодных источников оптического излучения, т.к. бензальдегидные полимеры характеризуются поглощением со слишком коротковолновой границей.

Переход полимеров при фотосшивании в нерастворимое состояние позволяет создавать полимерные рельефы после жидкостного проявления, удаляющего растворимый полимер и оставляющего на подложке материал в сетчатом состоянии. Существенное набухание материала в проявителе,

необходимое для удаления растворимой фракции, ухудшает разрешение образующихся рельефов по сравнению, например, с рельефами, создаваемыми позитивными фоторезистами. В то же время, фотосшиваемые полимеры обладают таким практически ценным свойством, как потенциальная возможность увеличения механической прочности рельефов, их устойчивости к действию органических растворителей, температуры, мощного оптического излучения. Такое фиксирование структур легко осуществляется путем их однородного фотооблучения и полной конверсии фоточувствительных частиц в сшивки после того, как рельеф сформирован.

Известен механизм рельефообразования на поверхности фоточувствительных полимерных слоев, не связанный с необходимостью жидкостного проявления. Модуляция толщины может возникать при термической релаксации фотоиндуцированных механических напряжений, создающихся, например, при фотодимеризации замещенных антрацена и фотовосстановлении ряда кетонов [2] в полимерной матрице. Фотодимеризация и фотовосстановление могут обеспечить как эффективное сшивание, так и термоактивируемое поверхностное рельефообразование [2, 3].

В работе [2] представлены экспериментальные результаты по созданию деформационных фоторельефов на поверхности толстых (~30 мкм) слоев полимерных материалов. Фотосшиваемые сополимеры с антраценовыми боковыми группами при термическом отжиге после экспонирования позволили получить рельефы с периодом 1 мкм и высотой ~0.1 мкм. Достижению более высокого разрешения препятствовали, по мнению авторов, сдвиговые механические напряжения, развивающиеся в процессе рельефообразования. Было отмечено также, что в начале процесса происходит усадка экспонированного материала, которую связали со сжатием образующейся при сшивании полимерной сетки. Повышению разрешения способствовало увеличение эластичности полимерного материала, уменьшающее сдвиговые напряжения при деформационной релаксации, а также понижение скорости релаксации.

В настоящей работе решается задача поиска новых фотосшиваемых полимеров с эффектом фотостимулированной ориентации ЖК, а также предпринята попытка добиться большего разрешения поверхностных фоторельефов, повысив эластичность фотосшиваемого полимера в процессе постэкспозиционной релаксации за счет его ограниченного набухания в углеводородном растворителе, не способном перевести полимер в раствор.

Эксперимент

В экспериментах по фотостимулированной ориентации ЖК использовались сополимеры с содержанием фоточувствительных групп 20 мольных %. В качестве фоточувствительных групп применяли бензальдегидные боковые фрагменты (сополимер С1) и боковые фрагменты, способные фотодимеризоваться под действием света (сополимеры С2 и С3). Для всех сополимеров, используемых в исследовании, вторым сомономером являлся бутилметакрилат. Для нанесения методом центрифугирования тонких полимерных слоев (~0.1 мкм) на стеклянные подложки готовили 2 % растворы сополимеров в бутилацетате. После нанесения слои подвергали натиранию, величина натира составляла ~ 1000 Па·м.

Зоны размером 7x7 мм на приготовленных слоях подвергались облучению различное время с помощью светодиода NCSU033A (λ_{max}=365 нм). Интенсивность активирующего излучения в области длин волн 365-380 нм составляла 4,6±0,1 мВт/см^2. Затем методом центрифугирования на поверхность облученного слоя наносили ~ 0,5 мкм слой жидкокристаллического мономера (ЖКМ), эффективность ориентации которого зависела от дозы облучения ориентирующего слоя. Для фиксации ориентации слой ЖКМ облучали после нанесения полным световым потоком ртутной лампы ДРШ-250 в течение 5 минут. Для измерения двулучепреломления (dn) и параметра качества (Q) для фотоотвержденного слоя ЖКМ использовали методику, описанную в работе [4]. За развитием фотосшивания слоев фоточувствительных сополимеров следили по характеристическим кривым в виде зависимостей относительной высоты фоторельефа $L_{отн}$, образующегося после УФ облучении слоя и его проявления в растворителе, от времени экспонирования ($L_{отн}=L/L_0$, где L – высота фоторельефа, L_0 – толщина исходного слоя).

Спектры электронного поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M40». Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

В экспериментах по формированию поверхностных фоторельефов использовали слои сополимера С1 с содержанием фоточувствительных фрагментов 12 мольных % толщиной 0.7-1 мкм. УФ облучение световым полем с периодическим распределением интенсивности проводили излучением лампы ДРШ-250 через решетчатую фотомаску с периодом d=4 мкм и голографическим методом. Голографические решетки (ГР) с периодами d=0.5-1.7 мкм записывались излучением He-Cd лазера на длине волны λ= 325 нм по симметричной схеме. Постэкспозиционную обработку проводили, помещая образец в углеводородный растворитель на 20 мин.

Результаты и их обсуждение

Фотостимулированная ориентация ЖКМ. Как видно из рис. 1, скорость фотосшивания новых сополимеров С2 и С3 на 2 порядка превышает аналогичную характеристику для бензальдегидсодержащего сополимера С1. В основном это связано с увеличением поглощения излучения светодиода сополимерами С2 и С3 по сравнению с С1 (рис. 2). Степени превращения фоточувствительных фрагментов (A=(Co-Ct)/Co) для С2 и С3 были рассчитаны по спектрам слоев сополимеров с различной глубиной фотопревращения.

Новые сополимеры С2 и С3 также, как и ранее изученные бензальдегидсодержащие полимеры, обладают способностью к фотостимулированной ориентации ЖК материалов после натирания, но за счет сдвига поглощения в длинноволновую область имеют при фотостимулировании ориентации излучением светодиода с λ_{max}=365 нм на два порядка

большую чувствительность. Направление ориентации, как и для бензальдегидных полимеров, совпадает с направлением натирания.

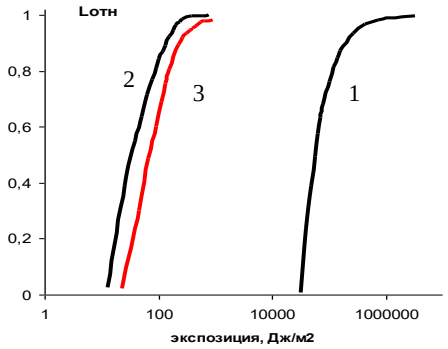


Рис. 1. Характеристические кривые для исследованных сополимеров С1 (1), С2 (2) и С3 (3)

Fig. 1. Characteristic curves for investigated copolymers C1 (1), C2 (2) и C3 (3)

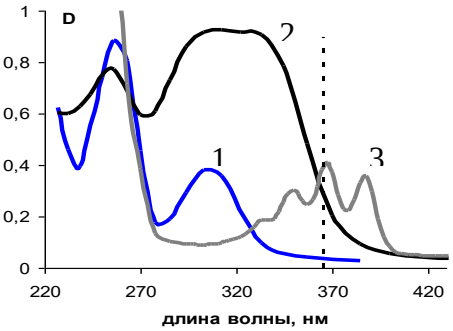


Рис. 2. Спектры электронного поглощения сополимеров С1 (1), С2 (3), С3 (2)

Fig. 2. Spectra of copolymers C1 (1), C2 (3), C3 (2)

По описанной в работе [4] методике измерены параметры качества Q и величины двулучепреломления dn ЖКМ, нанесенного на натертые и облученные слои сополимеров С2 и С3. Результаты вместе с сенситометрическими данными и степенью расходования фоточувствительных фрагментов представлены на рис. 3.

Из рис.3 видно, что при достижении $L_{отн}$ ~1 параметр качества Q также близок к 1 (степень превращения фоточувствительных фрагментов составляет примерно 10-15%), однако величина двулучепреломления заметно отстает и достигает максимального значения только при степени превращения 30-40%. Приведенные на рис.3 результаты свидетельствуют, что развитие ориентирующей способности происходит в диапазоне экспозиций, в котором наиболее интенсивно идет накопление сшивок, и существенно опережает процесс расходования фоточувствительных фрагментов. Направление ориентации ЖКМ, совпадающее с направлением натирания, свидетельствует с высокой степенью вероятности о том, что ориентирующий эффект создают сегменты основной цепи с преимущественной ориентацией, заданной направлением натирания. Особенности наблюдаемого явления для новых сополимеров совпадают с особенностями фотостимулированной ориентации ЖКМ бензальдегидными полимерами, что позволяет распространить на них и предложенную качественную модель явления [1].

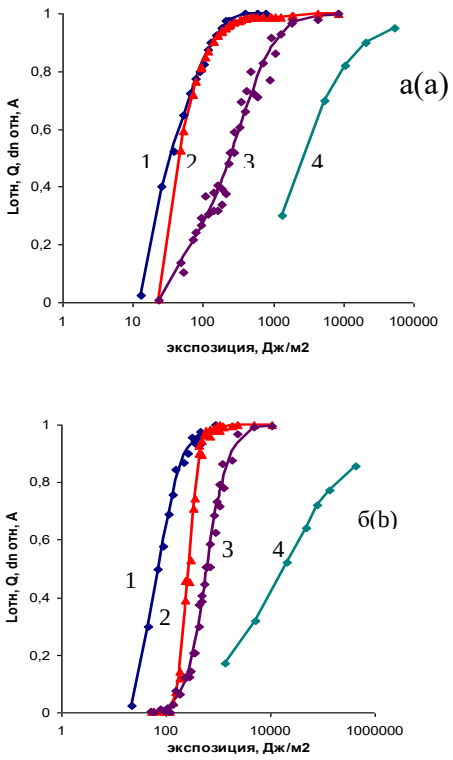


Рис. 3. Зависимости величин $L_{отн}$, Q, $dn_{отн}$ и A от экспозиционной дозы для сополимера С2 (а) и С3 (б)

Fig. 3. Dependences of the values L_{rel}, Q, dn_{rel} and A on exposure dose for copolymers C2 (a) and C3 (b)

Поверхностные фоторельефы. Непосредственно после экспонирования через фотомаску слоя С1 (12 мольных %) признаки какого-либо фоторельефа отсутствуют, он появляется лишь после обработки углеводородным растворителем. На рис. 4 приведена фотография интерференционной картины, наблюдаемой в МИИ-4 при фокусировке на одно из полей экспонирования. Амплитуда проявленного фоторельефа достигала 0.15 мкм, т.е. более 15 % толщины слоя. Достигнутое отношение высоты фоторельефа к толщине слоя многократно больше соответствующих величин для релаксационных поверхностных рельефов, получавшихся термической активацией на слоях, толщиной в десятки микрометров [2]. Как видно на рис. 4, контур рельефа почти симметричен относительно уровня неэкспонированного слоя, причем его минимумы приходятся на максимумы световой интенсивности при экспонировании, т.е. на области с максимальной фотоконверсией бензальдегидных фрагментов и, следовательно, максимальной плотностью сшивок.

Распределение толщины, противофазное распределению интенсивности при экспонировании, естественно связать с усадкой сшитого полимера, усиливающейся с ростом плотности сшивок. Впрочем, для однозначного утверждения необходимы

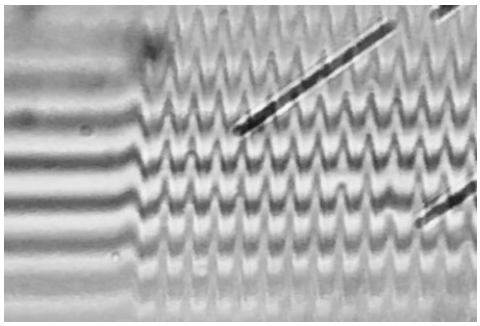


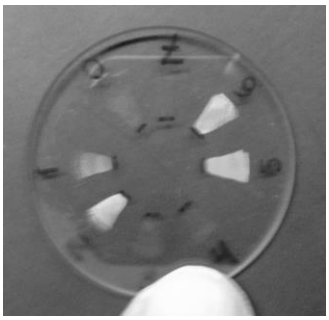
Рис. 4. Фотография интерференционной картины в области фоторельефа в окуляре МИИ-4

Fig. 4. Photograph of the interference pattern in the field of photo-relief in the eyepiece MII-4

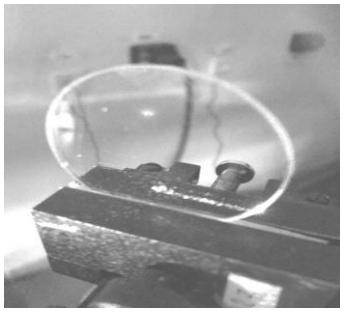
дополнительные исследования, т.к. подобная противофазность термоактивируемых рельефов отмечалась нами [2] для полимерных композиций с ароматическими кетонами, в которых фотовосстановление практически не образует сшивок. Эффект был отнесен на счет остаточного растворителя, который перераспределялся и образовывал противофазное распределение концентрации. Нечто подобное нельзя исключить и в рассматриваемом случае. О вкладе растворителя в процесс образования рельефной структуры может говорить и наблюдавшаяся термическая нестабильность усиленных углеводородным растворителем фоторельефов. При комнатной температуре деградация фоторельефов не происходит, но повышение температуры до 80°С ведет к практически полному их исчезновению в течение часа. Термостабильности рельефов удалось добиться, облучая их полным потоком лампы ДРШ-250 до полного фотопревращения бензальдегидных фрагментов. «Каркас» образующихся в процессе такого фиксирующего воздействия сшивок, очевидно, удерживает фоторельеф от термической деградации.

Проведенные эксперименты по записи ГР продемонстрировали проявление рельефных структур с периодами вплоть до 0.5 мкм (рис. 5а). Оцененная по дифракционной эффективности амплитуда рельефа достигала по крайней мере 0.03-0.04 мкм, ГР фиксировались УФ облучением.

Рельефные решетки субмикронных периодов на поверхности тонкопленочных волноводов находят применение в качестве дифракционных элементов связи, обеспечивающих селективное возбуждение волноводных мод. На рис.5б показано возбуждение волноводной моды в пленке С-1 с помощью записанной, усиленной и фиксированной УФ облучением ГР.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 5. Дифракция света на рельефных субмикронных (d=0,9 мкм) ГР (а) и возбуждение моды тонкопленочного волновода через ГР d=0,7 мкм (б)

Fig. 5. Diffraction of light on relief submicron (d = 0.9 μm) holographic grating (HG) (a) and excitation of a thin-film waveguide mode through HG d = 0.7 μm (b)

Заключение

Экспериментальные исследовании, результаты которых приведены в настоящей работе, расширили круг фотосшиваемых полимеров, демонстрирующих эффект фотостимулированной ориентации ЖК после натирания и позволили сместить область их спектральной чувствительности в диапазон длин волн излучения мощных светодиодов. Показано также, что фотосшиваемые полимеры бензальдегидного типа при экспонировании периодическим световым полем способны формировать релаксационные поверхностные фоторельефы с разрешением не менее 2000 мм$^{-1}$ допускающие фиксацию однородным УФ облучением.

Библиографические ссылки / References

1. Mahilny U.V., Stankevich A.I., Trofimova A.V., Muravsky A.A., Muravsky A.A., Photosensitive polymers for liquid crystal alignment *Physics Procedia* 2015;73; 121–125.
2. Mahilny U.V., Gritsai Y.V., Stankevich A.I., Tolstik A.L., Wenke L. Resolution improvement of surface photorelief recording *Proc. SPIE* 2003; 5135; 111-118.
3. Mogil'ny V.V., Stankevich A.I. Increasing the contrast of the characteristic curves of photocross-linked polymers by adding electron-excitation energy acceptors *J. Opt. Technol.* 2000; 67(9); 801- 807.
4. Mahilny U., Trofimova A., Stankevich A., Tolstik A., Murauski A., Muravsky A. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment *Nonlinear phenomena in complex systems* 2013; 16(1); 79-85.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ В МЕССБАУЭРОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ СПЛАВА 5БДСР, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Р.А. Назипов[1)], Р.И. Баталов[2)], Р.М. Баязитов[2)], Г.А. Новиков[2)], В.А. Шустов[2)], Е.Н. Дулов[3)]
[1)]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, 420015 Казань, Россия, rusnazipov@kstu.ru*
[2)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com, shustov@kfti.knc.ru*
[3)]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, fe57@rambler.ru*

Проведены мессбауэровские исследования фольги аморфного сплава 5БДСР, модифицированной мощным ионным пучком длительностью около 100 наносекунд с различным количеством импульсов. С целью разделения влияния на форму мессбауэровских спектров, которое оказывают изменение микроструктуры и магнитной текстуры, при мессбауэровских измерениях было использовано наложенное на образцы внешнее магнитное поле напряженностью около 2400 Э. Это позволило получить спектры с одинаковой магнитной текстурой и полагать, что изменение формы распределений сверхтонких магнитных полей связано с изменением микроструктуры сплава в результате облучения.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы; интенсивные импульсные ионные пучки; мессбауэровская спектроскопия; локально неоднородная структура; плавление; кристаллизация.

USE OF A WEAK MAGNETIC FIELD IN MÖSSBAUER STUDIES OF THE 5NbCuSiB ALLOY MODIFIED BY INTENSE ION BEAM

R.A. Nazipov[1)], R.I. Batalov[2)], R.M. Bayazitov[2)], H.A. Novikov[2)], V.A. Shustov[2)], E.N. Dulov[3)]
[1)]*Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx Str., 420015 Kazan, Russia, rusnazipov@kstu.ru*
[2)]*Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute, KazSC, RAS, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com, shustov@kfti.knc.ru,*
[3)]*Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., 420008 Kazan, Russia, fe57@rambler.ru*

Mössbauer studies of a foil of an amorphous 5NbCuSiB alloy modified by a intense ion beam with a duration of about 100 nanoseconds with different numbers of pulses were carried out. In order to separate the influence on the shape of the Mössbauer spectra, which have from a change in the microstructure and magnetic texture, in Mössbauer measurements an external magnetic field of about 2400 Oe superimposed on the samples was used. This made it possible to obtain spectra with the same magnetic texture and to assume that the change in the shape of the distributions of the hyperfine magnetic fields is associated with the change in the microstructure of the alloy as a result of irradiation.

The distribution of hyperfine fields $P(H_{hf})$, reconstructed from the Mössbauer spectrum of the initial alloy, has the form of a bimodal distribution, with a large maximum in the region of hyperfine fields of about 120-320 kOe and with a small maximum, in the region of 90-140 kOe, the whose shape changes as a result of irradiation.

For samples measured in a magnetic field, a small peak on the distribution of $P(H_{hf})$ in the region of smaller fields shows a relative increase in height and its sharpness tends to increase with increasing number of pulses. Consequently, under the assumption that the shock wave generated by the intense ion beam effect can diminish nanopores, similar as hydrostatic compression, such behavior can be associated only with an increase in the quantity of zones depleted in iron and simultaneously with the occupation of atoms in more ordered positions in these zones.

The magnitude of the average hyperfine magnetic field $\langle H_{hf} \rangle$ for the Mössbauer spectra obtained from measurements in a magnetic field does not change within the limits of the measurement error. On the contrary, for the Mössbauer spectra measured without a field, the value of $\langle H_{hf} \rangle$ increases with an increase in the number of pulses, which is associated with a change in the relative intensity of the Mössbauer lines, but rather than structural changes.

Keywords: amorphous metallic alloys; intense pulsed ion beams; Mössbauer spectroscopy; locally inhomogeneous structure; melting; crystallization.

Введение

Известно, что исходные сплавы Finemet-типа в стандартных условиях находятся в метастабильном аморфном состоянии. Их нагрев выше 250-300ºС приводит к необратимым изменениям микроструктуры сплава. Дальнейшее повышение температуры сопровождается кристаллизацией в твердом состоянии. При облучении фольг из аморфных сплавов мощными ионными пучками (МИП) длительностью около 100 наносекунд они остаются рентгеноаморфными [1]. Чувствительность рентгеноструктурного анализа недостаточна при размерах кристаллитов меньших чем размеры зон Гинье-Престона (до ~ 5 нм). В этом случае мессбауэровская спектроскопия является более тонким инструментом исследования микроструктуры. Мессбауэровские параметры зависят в первую очередь от состояния

и позиции ближайших атомов окружающих резонансные ядра ^{57}Fe. Для магнетиков важным параметром оказывается также и соотношение интенсивности линий зеемановского секстета, которое зависит от магнитной текстуры. При воздействии МИП на металлические фольги появляются механические напряжения, которые меняют магнитную анизотропию и магнитную текстуру. Относительные интенсивности линий, в свою очередь, могут влиять на форму распределения сверхтонких магнитных полей $P(H_{hf})$ восстановленных из мессбауэровских спектров. Использование при мессбауэровских измерениях внешнего магнитного поля с напряженностью, достаточной для доведения образца до состояния магнитного насыщения [2], позволяет получить мессбауэровские спектры с одинаковыми относительными интенсивностями линий. Это дает возможность разделить совместное влияние на $P(H_{hf})$ микроструктуры и магнитной текстуры.

В работе приводятся результаты восстановления распределений сверхтонких полей $P(H_{hf})$ из мессбауэровских спектров аморфного сплава 5БДСР после обработки МИП, измеренных как при наложении слабого магнитного поля, так и без него. Дается интерпретация полученных результатов.

Материалы и методы исследования

Объектом модификации и исследования являлся аморфный сплав 5БДСР, с химическим составом $Fe_{77}Cu_1Nb_3Si_{13}B_6$, произведенный в виде тонких лент методом спиннингования в ЦНИИ Чермет им. Бардина. Из лент были вырезаны три образца, с поперечными размерами от 5 до 15 мм, при толщине около 25 мкм, которые затем подвергались облучению ионами C^{n+} (80%) и H^+ (20%) с матовой (неконтактной) стороны на импульсном ускорителе ионов «ТЕМП» с количеством импульсов 2, 5 и 10 при максимальной энергии ионов 300 кэВ и плотности потока энергии ~1.5 Дж/см^2.

Подробное описание условий облучения, рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований приведено в работе [1]. Здесь же мы приведем результаты вновь выполненных мессбауэровских измерений на спектрометре СМ1101, в том числе в приложенном слабом внешнем магнитном поле, с напряженностью 2.4 кЭ. Методика и технические детали мессбауэровских измерений в «слабом» магнитном поле подробно описаны в работе [2].

Измерения проводились при комнатной температуре. Источником мессбауэровских гамма-квантов служил $^{57}Co(Rh)$, с активностью около 10-15 мКи. Калибровка скоростной шкалы спектрометра проводилась по α-Fe. Для математической обработки мессбауэровских спектров использовались компьютерные программы MossFit (СПбГУ, ИАнП РАН), Univem MS (ЮФУ) и CMspectra.

Результаты и их обсуждение

Образцы сплава 5БДСР после облучения на импульсном ускорителе ионов «ТЕМП» остаются рентгеноаморфными. На их рентгеновских дифрактограммах присутствует только широкое рентгеноаморфное гало, параметры которого мало отличаются от исходного образца. Мессбауэровские спектры имеют вид асимметричного зеемановского секстета с широкими линиями (рис. 1), характерный для неупорядоченных магнитных сплавов железа.

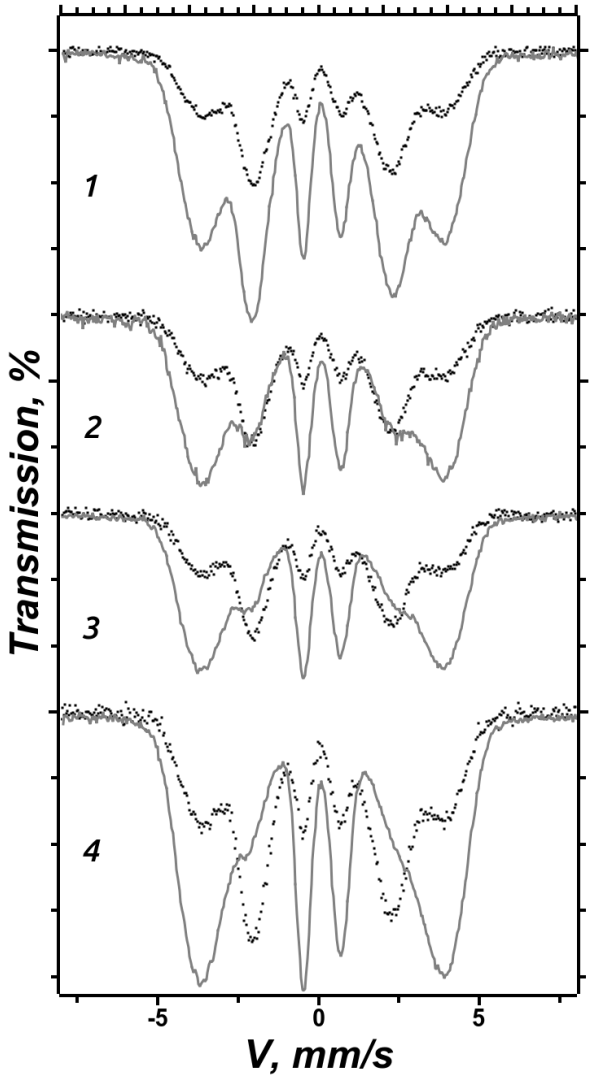


Рис. 1. Мессбауэровские спектры фольги из исходного сплава (1) и облученных фольг с разным количеством импульсов: 2 (2), 5 (3) и 10 (4); сплошная линия серого цвета — измерения без магнитного поля, черные точки — измерения в магнитном поле 2.4 кЭ

Fig. 1. Mössbauer spectra of foil from the initial alloy (1) and irradiated foils with different number of pulses: 2 (2), 5 (3) and 10 (4); solid gray line – measurements without a magnetic field, black dots – measurements in a magnetic field 2.4 kOe

У облученных образцов имеется явная тенденция к перпендикулярной магнитной анизотропии, на что указывает сильное уменьшение интенсивности 2-й и 5-й линий секстета ($A_{2,5}$). Это связано с возникновением внутренних напряжений и их влияния на изменение магнитной текстуры. Действие внутренних напряжений видно непосредственно: ленты деформируются (скручиваются) вокруг оси,

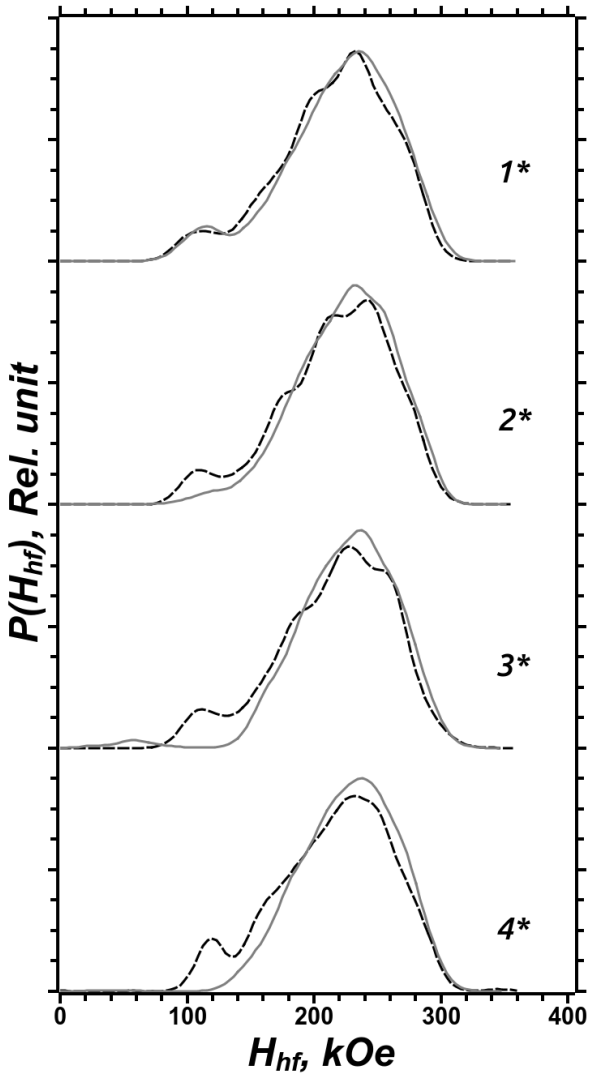


Рис. 2. Распределения по сверхтонкому полю $P(H_{hf})$, восстановленные из мессбауэровских спектров фольги из исходного сплава (1*) и облученных фольг с разным количеством импульсов: 2 (2*), 5 (3*) и 10 (4*); сплошная линия серого цвета — измерения без магнитного поля, черная пунктирная линия — измерения в магнитном поле 2.4 кЭ

Fig. 2. Distributions hyperfine field P(Hhf), reconstructed from the Mössbauer spectra of the foil the initial alloy (1*) and irradiated foils with different number of pulses: 2 (2*), 5 (3*) and 10 (4*); solid gray line — measurements without a magnetic field, black dashed line — measurements in a magnetic field 2.4 kOe

перпендикулярной направлению литья ленты в направлении пучка ионов. Ленты сохраняют свою эластичность и способны упруго деформироваться без разрушения.

Распределение сверхтонких полей $P(H_{hf})$, восстановленное из мессбауэровского спектра исходного сплава, имеет вид бимодального распределения, с большим максимумом в области сверхтонких полей примерно 120-320 кЭ и с малым максимумом, в области 90-140 кЭ, форма которого меняется в результате облучения (рис. 2). Найденное при вычислении распределения $P(H_{hf})$ отношение интенсивности второй-пятой линии к первой-шестой в мессбауэровском спектре близко к $\langle A_{2,5}/A_{1,6}\rangle \approx 0{,}8$.

При облучении МИП соотношение $A_{2,5}/A_{1,6}$ в мессбауэровских спектрах снижается до 0.2. При этом на восстановленных распределениях $P(H_{hf})$ низкополевой малый максимум «расплывается», его интенсивность падает, а сам он может смещаться, либо осциллировать.

В работе [1], малый пик на распределении $P(H_{hf})$ был отнесен к мессбауэровским атомам, находящимся в нанопорах, обнаруженных в экспериментах по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей. Эти нанопоры «залечиваются» при сильном гидростатическом сжатии [3]. Возможно, что подобное действие на нанопоры способны оказывать и ударные волны, которые генерируются в металле при облучении МИП [4].

Также, имеется другое представление о природе малого пика, которого придерживаются многие исследователи, например [5], что малый пик на распределении $P(H_{hf})$ можно связать с зонами, в которых атомы железа имеют в ближайшем окружении значительное количество немагнитных атомов.

Перед анализом обоих вариантов природы малого пика необходимо определить: 1) является ли малый пик в области малых полей реальным, а не артефактом математической обработки, природа которого не является отражением микроструктуры; 2) влияет ли на его форму изменение соотношений интенсивности линий мессбауэровского спектра.

На первый вопрос авторы [5] отвечают, что малый пик является реальным. Они провели восстановление распределения $P(H_{hf})$ из мессбауэровского спектра Finemet с использованием разных условий восстановления и получили, что устойчивое появление малого пика в малых полях происходит при распределении сверхтонких полей совместно с корреляцией изомерного и квадрупольного сдвигов.

На второй вопрос отвечают настоящие мессбауэровские исследования фольг аморфного сплава 5БДСР, облученных МИП и измеренные в «слабом» магнитном поле.

Таблица 1. Значение нормированного хи-квадрат, средние значения отношения интенсивностей и сверхтонкого поля

Table 1. The value of the normalized chi-square, the average values of the ratio of the intensities and the hyperfine field

	Without magnetic field			In a magnetic field		
	χ^2	$\langle A_2/A_1\rangle$	$\langle H_{hf}\rangle$, kOe	χ^2	$\langle A_2/A_1\rangle$	$\langle H_{hf}\rangle$, kOe
initial	1.80	0.76	220	0.95	1.26	215
2 pulses	1.24	0.37	225	0.88	1.22	216
5 pulses	1.34	0.30	226	0.95	1.21	216
10 pulses	2.12	0.21	227	1.15	1.15	215

При наложении внешнего магнитного поля, с напряженностью достаточной для ориентации намагниченности вдоль плоскости ленты (перпендикулярно гамма-излучению) в мессбауэровских спектрах происходит установление соотношения интенсивности линий секстета, близкое к $A_{1,6}$:$A_{2,5}$:$A_{3,4}$=3:4:1. Из этих

мессбауэровских спектров были восстановлены распределения $P(H_{hf})$, получены значения усредненных мессбауэровских параметров, в том числе отношение линий $\langle A_{2,5}/A_{1,6}\rangle \approx 1{,}2 \div 1{,}3$ и среднее сверхтонкое поле $\langle H_{hf}\rangle$, величины которых приведены в табл. 1. Низкополевой малый пик на этих распределениях снова присутствует, а его форма меняется. Параметры малого пика были определены в программе Fityk, с использованием функции распределения Пирсона-7 и приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что с ростом числа импульсов имеется тенденция к смещению этого пика в сторону больших полей. Для образца, облученного с наибольшим количеством импульсов (n=10), он становится наиболее острым, а его полная ширина на половине высоты — наименьшей.

Таблица 2. Параметры малого пика на $P(H_{hf})$ при его аппроксимации: положение, высота, площадь, ширина и острота

Table 2. Parameters of a small peak from $P(H_{hf})$ approximated Pearson-VII

	Center, kOe	Height	Area	FWHM	Shape
initial	113	0.0052	0.25	45	2.62e+014
2 puls.	113	0.0058	0.31	40	2.59e+014
5 puls.	115	0.0065	0.33	40	3.81e+014
10 puls.	122	0.0086	0.16	33	5.38e+014

Заключение

Проведены мессбауэровские исследования образцов аморфного сплава 5БДСР, облученных МИП с разным числом импульсов. Малый пик на распределении $P(H_{hf})$ в области меньших полей показывает относительное увеличение высоты, и его острота имеет тенденцию к увеличению по мере увеличения количества импульсов. Следовательно, при допущении, что генерируемая при воздействии МИП ударная волна способна «залечивать» нанопоры, как и гидростатическое сжатие, такое поведение можно связать только с увеличением количества зон, обедненных железом и одновременно с занятием атомов более упорядоченных положений в этих зонах.

Величина среднего сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf}\rangle$ для мессбауэровских спектров, полученных при измерениях в магнитном поле, не меняется в пределах ошибки измерения. Напротив, для мессбауэровских спектров, измеренных без поля, величина $\langle H_{hf}\rangle$ увеличивается с ростом количества импульсов, что связано с изменением относительной интенсивности мессбауэровских линий, а не структурными изменениями.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-03-00847.

Библиографические ссылки

1. Назипов Р.А., Пятаев А.В., Игнатьев А.А., Выжимов Ю.М., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Шустов В.А. Влияние мощного импульсного ионного пучка на аморфный сплав Fe77Cu1Nb3Si13B6: Мессбауэровские и рентгеноструктурные исследования. *Физика и химия обработки материалов*. 2015; (6):5-15.
2. Назипов Р.А., Выжимов Ю.М., Арсланов Э.А. влияние “слабого” магнитного поля на мессбауэровский спектр сплава 5БДСР. *Проблемы черной металлургии и материаловедения* 2018; (3):33-39.
3. Слуцкер А.И., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Толочко О.В., Амосова О.В. Зависимость магнитных свойств аморфного металлического сплава от его нанопористости. *Физика твердого тела* 2008; 50(2): 280-284.
4. Валяев А.Н., Погребняк А.Д., Лаврентьев В.И., Волков С.Н., Плотников С.В. Влияние градиента давления ударной волны в alpha-Fe, облученном мощным ионным пучком, на появление максимума микротвердости на больших глубинах. *Письма в журнал технической физики* 1998; 24(3): 47-53.
5. Borrego J.M., Conde A., Peña-Rodríguez V.A., Grenèche J.M. Fitting Procedure to Describe Mössbauer Spectra of FINEMET-type *Nanocrystalline Alloys. Hyperfine Interactions* 2000; 131(1-4): 67-82.

References

1. Nazipov R.A., Pyataev A.V., Ignat'ev A.A., Vyzhimov Yu.M., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Shustov V.A. Vliyanie moshchnogo impul'snogo ionnogo puchka na amorfnyy splav Fe77Cu1Nb3Si13B6: Messbauerovskie i rentgenostrukturnye issledovaniya. [Effect of power pulsed ion beam irradiation on Fe77Cu1Nb3Si13B6 amorphous alloy: Mossbauer and X-ray diffraction studies]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2015; (6):5-15. (In Russian).
2. Nazipov R.A., Vyzhimov Yu.M., Arslanov E.A. vliyanie “slabogo” magnitnogo polya na messbauerovskiy spektr splava 5BDSR. [The effect of a weak magnetic field on Mössbauer spectrum of the 5NbCuSiB alloy] *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya* 2018; (3): 33-39. (In Russian).
3. Slutsker A.I., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Tolochko O.V., Amosova O.V. Zavisimost' magnitnykh svoystv amorfnogo metallicheskogo splava ot ego nanoporistosti. [Dependence of the magnetic properties of an amorphous metal alloy on its nanoporosity] *Fizika tverdogo tela* 2008; 50(2): 280-284. (In Russian).
4. Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D., Lavrent'ev V.I., Volkov S.N., Plotnikov S.V. Vliyanie gradienta davleniya udarnoy volny v alpha-Fe, obluchennom moshchnym ionnym puchkom, na poyavlenie maksimuma mikrotverdosti na bol'shikh glubinakh. [Influence of the shock wave pressure gradient in α-Fe irradiated by a high-power ion beam on the occurence of a microhardness maximum at large depth] *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki* 1998; 24(3): 47-53. (In Russian).
5. Borrego J.M., Conde A., Peña-Rodríguez V.A., Grenèche J.M. Fitting Procedure to Describe Mössbauer Spectra of FINEMET-type *Nanocrystalline Alloys. Hyperfine Interactions* 2000; 131(1-4): 67-82.

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА 5БДСР ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Р.А. Назипов[1)], Е.Н. Дулов[2)], Г.А. Новиков[3)], В.А. Шустов[3)], Н.М. Лядов[3)]
[1)]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, 420015 Казань, Россия, rusnazipov@kstu.ru,*
[2)]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, fe57@rambler.ru*
[3)] *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, h.novikoff@gmail.com, shustov@kfti.knc.ru, nik061287@mail.ru*

Фольги из аморфного сплав 5БДСР после облучения мощными ионными пучками длительностью 100 наносекунд сохраняют аморфное состояние. Методами мессбауэровской спектроскопии было обнаружено изменение магнитной текстуры в результате облучения, что может свидетельствовать об изменении направления магнитной анизотропии. Для изучения магнитных свойств фольги из исходного сплава и после облучения были сделаны измерения зависимостей относительной магнитной восприимчивости от внешнего поля параметрическим методом, также называемым методом AC Magnetic Susceptibility, в котором определяются параметры колебательного контура в индуктивность которого помещается исследуемый образец. Полученные данные показали, что у облученных образцов фольг наблюдается изменение направления оси легкого намагничивания и улучшение магнитомягких свойств по сравнению с исходным образцом.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы; интенсивные импульсные ионные пучки; магнитные свойства; файнмет.

CHANGES IN THE MAGNETIC PROPERTIES OF AN AMORPHOUS 5NbCuSiB ALLOY AFTER IRRADIATION WITH AN INTENSE ION BEAM

R.A. Nazipov[1)], E.N. Dulov[2)], H.A. Novikov[3)], V.A. Shustov[3)], N.M. Lyadov[3)]
[1)]*Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx Str., 420015 Kazan, Russia, rusnazipov@kstu.ru*
[2)]*Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., 420008 Kazan, Russia, fe57@rambler.ru*
[3)]*Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute, KazSC, RAS, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, h.novikoff@gmail.com, shustov@kfti.knc.ru, nik061287@mail.ru*

The foils of amorphous alloy 5BDSR after irradiation with powerful ion beams with a duration of 100 nanoseconds retain the amorphous state. Using Mössbauer spectroscopy, a change in the magnetic texture as a result of irradiation was detected, this may indicate a change in the direction of magnetic anisotropy. To study the magnetic properties of the initial foil and after irradiation, measurements were made of the relative magnetic susceptibility as a function of the external field by the parametric method, also called the AC Magnetic Susceptibility method, in which the parameters of the oscillating circuit are determined with the inductance in which the studied sample is placed. The data obtained showed that the initial sample enters into saturation at lower magnetic fields (about 200 Oe) than the irradiated sample (about 400 Oe). Magnetic anisotropy for the irradiated sample becomes more “difficult”, at the same time its magnetization increases. The coercive field of the irradiated sample is reduced by approximately two times compared with the initial.

Keywords: amorphous metallic alloys; intense pulsed ion beams; magnetic properties; finemet.

Введение

Сплав 5БДСР относится к нанокристаллическим сплавам finemet-типа [1], которые имеют важное практическое значение в электротехнике, в качестве магнитных сердечников за рекордно высокие магнитомягкие свойства. Их используют в качестве магнитопроводов трансформаторов с низкими потерями, с высоким диапазоном рабочих частот. Этот металлический сплав получают в виде тонких длинных лент (фольг) методом сверхбыстрой закалки на охлаждающем валке. Исходная структура сплава является аморфной. Для придания сплаву еще более низкой коэрцитивной силы применяют управляемый отжиг при температуре порядка 550ºС, при этом формируется нанокристаллическая структура, которая представляет собой кристаллические зерна α-Fe(Si) размером около 10 нм, равномерно распределенные в магнитной аморфной матрице. Однако после термической обработки у сплава резко ухудшаются механические свойства, что не позволяет производить над ним последующую механическую обработку. Обработка быстрым энергетическим воздействием может являться способом, улучшающим магнитные свойства аморфных металлических сплавов без потери механических свойств. Управляя длительностью подводимой или отводимой энергии к сплаву или от него, становится возможным управлять ее структурой, тем самым подбирать его оптимальные механические или функциональные свойства. Одним из способов быстрой энергетической обработки, является облучение мощными ионными пучками (МИП) с длительностью от единиц до сотен наносекунд.

В докладе представлены результаты исследования магнитных свойств сплава 5БДСР модифицированного облучением МИП в ускорителе ионов «ТЕМП»

Основная часть

Объектом модификации и исследования были две партии аморфного сплава в виде тонких лент полученных методом спиннингования: 5БДСР-1, с химическим составом $Fe_{77}Cu_1Nb_3Si_{13}B_6$, произведенный в ЦНИИ Чермет им. Бардина и сплав 5БДСР-2, тип В, произведенный по ТУ 14-123-149-99 в ОАО «Ашинский металлургический завод» (№ плавки 2-5-759, № партии С-1140).

Из лент 5БДСР-1 были приготовлены три образца, с поперечными размерами от 5 до 15 мм, при толщине около 25 мкм, которые затем подвергались облучению ионами C^{n+} (80%) и H^+ (20%) с матовой (неконтактной) стороны на импульсном ускорителе ионов «ТЕМП» с числом импульсов N = 2, 5 и 10. Максимальная энергия ионов была 300 кэВ, плотность потока энергии J ~ 1,5 Дж/см^2. Длительность импульса составляла около 100 нс.

Из лент 5БДСР-2 были приготовлены образцы с размерами 10 на 15 мм, при толщине около 25 мкм. Образцы закреплялись в специальном держателе для предотвращения скручивания фольги и облучались с матовой стороны через отверстие в держателе диаметром около 10 мм, на модернизированном импульсном ускорителе ионов «ТЕМП», который по своим параметрам соответствует ускорителю «ТЕМП-4М». Была сделана серия модифицированных образцов при разных параметрах облучения. Состав пучка ионов был тот же — C^{n+} (80%) и H^+ (20%), но плотность потока энергии J доходила до 5-6 Дж/см^2, а максимальное число импульсов N составляло 15-20. Максимальная энергия ионов составляла 300 кэВ. Длительность импульса была около 100 нс.

После облучения обоих партий образцов происходит их деформация, они скручиваются в направлении облучения и вокруг оси перпендикулярной направлению литья ленты. В то же время их эластичность сохраняется и их можно подвергать механическим нагрузкам без разрушения. Рентгеноструктурные и мессбауэровские исследования образцов 5БДСР-1 показали, что они остаются рентгеноаморфными [2]. Мессбауэровские исследование показали изменение магнитной текстуры у облученных образцов, что свидетельствует об изменении магнитной анизотропии.

С целью изучения магнитных свойств облученных образов и сравнения их с исходными, проведены измерения зависимости параметров колебательного контура, частью которого является катушка с исследуемым ферромагнитным образцом, от величины магнитного поля. Полученные зависимости частоты от магнитного поля, по сути, являются зависимостями магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля в ферромагнетике, то есть кривыми Столетова.

В русскоязычной литературе такая методика измерений носит название «параметрический метод испытания магнитных материалов» [3]. В англоязычной принято название «метод магнитной восприимчивости на переменном токе» (метод ACMS, Alternative Current Magnetic Susceptibility). Иногда встречаются термины «автодинный» или «автогенераторный метод измерения магнитной восприимчивости» [4].

Измерения выполнены на оригинальной установке, собранной на основе модуля Texas Instruments LDC1000EVM (далее – «модуль»). Модуль измеряет резонансную частоту и добротность колебательного контура, сердечником которого является исследуемый образец. В сочетании с приложенным к образцу сканирующим магнитным полем, установка позволяет получать петли гистерезиса магнитных материалов в представлении дифференциальной восприимчивости (кривые Столетова). Магнитная система установки позволяла получать медленно меняющееся в области образца поле в диапазоне от -1 кЭ до +1 кЭ с неоднородностью на образце не хуже 5%. Поле менялось по закону симметричного треугольника с периодом около 5 минут, поэтому его можно считать квазистатическим. За положительное направление принималось такое расположение полюсов электромагнита, когда южный полюс был слева, а северный справа. Величина сканирующего поля контролировалась датчиком Холла, показания которого автоматически регистрировались одновременно с показаниями модуля измеряющего параметры колебательного контура. Работа установки и сбор данных производится с использованием персонального компьютера под управлением операционной системы Windows. Резонансная частота контура с сердечником из образца составляла около 1-3 МГц. Входящая в состав модуля измерительная катушка, представляющая собой спираль Архимеда (спиральная плоская катушка, spiral surface coil), была заменена измерительной катушкой в виде плоского соленоида (flat solenoid) длиной 15 мм, с сечением 1×8 мм близким к прямоугольному. Такая форма выбрана из соображений максимального коэффициента заполнения измерительной катушки тонким плоским образцом, играющим роль сердечника, а также для того, чтобы ориентация измерительного поля была на одной оси с внешним квазистатическим сканирующим полем. Коллинеарность измерительного и сканирующего полей позволило восстанавливать кривые намагничивания путем интегрирования измеренных зависимостей частоты в положительном и отрицательном направлениях изменения внешнего поля.

Из анализа полученных таким способом кривых намагничивания можно получить значение поля насыщения и относительные величины коэрцитивного поля и намагниченности насыщения. По наклону кривых намагничивания можно судить об изменении магнитной анизотропии. При измерении коэрцитивного поля необходимо учесть, что ширина динамически модулированных петель гистерезиса несколько выше, чем статических, а индукция поля насыщения для разомкнутых

магнитопроводящих образцов меньше, чем у замкнутых из-за поля размагничивания. Для корректного сравнения, необходимо исследовать образцы с одинаковой формой и размерами, а также учитывать ориентацию текстуры относительно полей. Поэтому были проведены сравнительные измерения исходного аморфного сплава для каждой партии образцов такой же формы и размерами, как у облученных образцов.

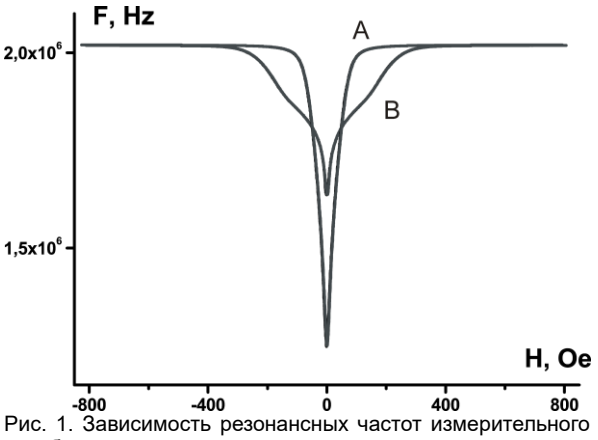


Рис. 1. Зависимость резонансных частот измерительного колебательного контура в зависимости от магнитного поля для исходного образца (A) и образца (B) после облучения с J ~ 5-6 Дж/см^2 и N = 4

Fig.1. Dependence of the resonant frequencies of the measuring oscillatory circuit as a function of the magnetic field for the initial sample (A) and the sample (B) after irradiation with J ~ 5-6 J/cm^2 and N = 4

Образцы помещались в оправку из ПЭТ листов, толщиной 25 мкм и размерами позволяющими установить ее в измерительную катушку. Направление литья аморфной металлической ленты совпадало с осью измерительного и сканирующего магнитных полей. Такая ориентация в магнитных полях совпадает с осью легкого намагничивания исходного аморфного сплава, полученного методом спиннингования [5].

На рис. 1 представлены типичные измеренные зависимости частоты в зависимости от внешнего поля F(H). Кривая «A» относится к исходному аморфному сплаву 5БДСР-2. Кривая «B» относится к образцу 5БДСР-2 после облучения МИП с плотностью потока энергии 5-6 Дж/см^2 и количеством импульсов N=4. Из этих кривых хорошо видно, что исходный образец входит в насыщение при меньших полях (около 200 Э), чем облученный (около 400 Э). Почти совпадающее значение частот при насыщении для обоих сплавов, может говорить об одинаковом количестве магнитного материала в измерительной катушке [6] и корректности сравнения относительной намагниченности.

Из этих кривых F(H) интегрированием получены кривые относительного намагничивания I(H), которые представлены на рис. 2. Магнитная анизотропия для облученного образца «B» становится более «трудной», одновременно с этим его намагниченность возрастает.

Во вкладке на рис. 2 показана увеличенная область кривых относительного намагничивания (петель гистерезиса), откуда видно, что коэрцитивное поле облученного образца снижается приблизительно в два раза по сравнению с исходным.

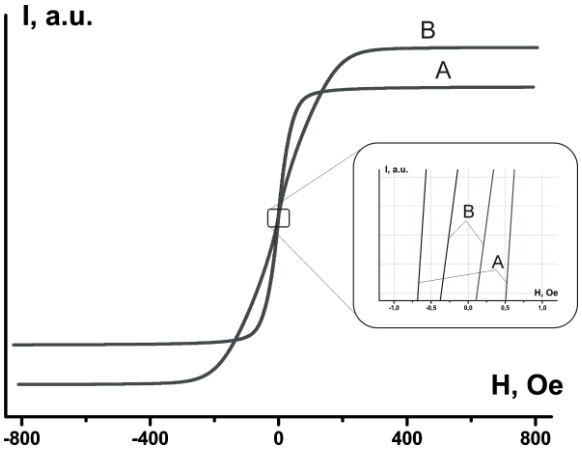


Рис. 2. Кривые относительного намагничивания для исходного образца (A) и образца (B) после облучения с J ~ 5-6 Дж/см^2 и N = 4; во вкладке показаны петли гистерезиса в увеличенном масштабе центральной части графика

Fig. 2. Relative magnetization curves for the initial sample (A) and the sample (B) after irradiation with J ~ 5-6 J/cm^2 and N = 4; the tab shows hysteresis loops on an enlarged scale of the central part of the graph

Заключение

Проведены измерения дифференциальной магнитной восприимчивости для серии образцов сплава 5БДСР подвергнутых облучению МИП длительностью около 100 нс при разных плотностях потока энергии и количествах импульсов. Установлено, что в результате облучения в фольгах из сплава 5БДСР меняется магнитная анизотропия, уменьшается коэрцитивное поле и увеличивается намагниченность насыщения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-03-00847.

Библиографические ссылки

1. Садчиков В.В., Мальцев И.Е., Соснин В.В. Нанокристаллический сплав 5БДСР. *Сталь* 1997; (11): 58-61.
2. Назипов Р.А., Пятаев А.В., Игнатьев А.А., Выжимов Ю.М., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Шустов В.А. Влияние мощного импульсного ионного пучка на аморфный сплав Fe77Cu1Nb3Si13B6: Мессбауэровские и рентгеноструктурные исследования. *Физика и химия обработки материалов*. 2015; (6):5-15.
3. Лобанова Н.Б., Лобанов Ю.А., Зырянова Н.П., Вилисова Е.А., Болячкин А.С. Изучение магнитных свойств вещества. Электронный образовательный ресурс. Екатеринбург: УрФУ; 2015. 69 с.
4. Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М., Чистяков В.А. Измеритель частотной, полевой и температурной зависимостей магнитной восприимчивости тонкопленочных образцов. *Приборы и техника эксперимента* 1997; (4): 146-149.
5. School D.S. Ferromagnetic Resonance in Amorphous and Nanocrystalline Materials. In book: Idzikowski B., Švec P., Miglierini M., Editors. Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors. Conference proceedings. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (NAII, volume 184). Dordrecht: Springer; 2005. P. 409-419.

6. Tarassoff P., Kitzinger F. Apparatus for determining the amount of magnetic material in a sample. United States Patent US3808524A; 1974.

References

1. Sadchikov V.V., Mal'tsev I.E., Sosnin V.V. Nanokristallicheskiy splav 5BDSR [Nanocrystalline alloy 5NbCuSiB]. *Stal'* 1997; (11): 58-61. (In Russian).
2. Nazipov R.A., Pyataev A.V., Ignat'ev A.A., Vyzhimov Yu.M., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Shustov V.A. Vliyanie moshchnogo impul'snogo ionnogo puchka na amorfnyy splav Fe77Cu1Nb3Si13B6: Messbauerovskie i rentgenostrukturnye issledovaniya [Effect of power pulsed ion beam irradiation on Fe77Cu1Nb3Si13B6 amorphous alloy: Mossbauer and X-ray diffraction studies]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2015; (6): 5-15. (In Russian).
3. Lobanova N.B., Lobanov Yu.A., Zyryanova N.P., Vilisova E.A., Bolyachkin A.S. Izuchenie magnitnykh svoystv veshchestva [Study of the magnetic properties of matter]. Elektronnyy obrazovatel'nyy resurs. Ekaterinburg: UrFU; 2015. 69 s. (In Russian).
4. Ivoylov N.G., Khripunov D.M., Chistyakov V.A. Izmeritel' chastotnoy, polevoy i temperaturnoy zavisimostey magnitnoy vospriimchivosti tonkoplenochnykh obraztsov [Measuring the frequency, field and temperature dependences of the magnetic susceptibility of thin-film samples]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* 1997; (4): 146-149. (In Russian).
5. School D.S. Ferromagnetic Resonance in Amorphous and Nanocrystalline Materials. In book: Idzikowski B., Švec P., Miglierini M., Editors. Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors. Conference proceedings. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (NAII, volume 184). Dordrecht: Springer; 2005. P. 409-419.
6. Tarassoff P., Kitzinger F. Apparatus for determining the amount of magnetic material in a sample. United States Patent US3808524A; 1974.

ПАРАМАГНЕТИЗМ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ФОСФОРА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А.Н. Олешкевич, В.Б. Оджаев, Н.М. Лапчук, Т.М. Лапчук, В.С. Просолович,
Д.И. Бринкевич, А.В. Неверовская, Е.Е. Стародубец
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь
oleshkevich@bsu.by, odzaev@bsu.by, lapchuk@bsu.by, lapchukT@bsu.by, prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, sashaneverovskaya@gmail.com, noximt@gmail.com

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), имплантированные ионами фосфора с энергией 60 кэВ в диапазоне доз 100–2000 мкКл/см^2. Влияние облучения на парамагнетизм и на изменение проводящих свойств пленок ПЭТФ обнаруживалось по изменению частоты резонатора и амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца рубина, контролирующего добротность резонатора. Обнаружено, что сигнал ЭПР в спектрах облученных пленок имеет максимальную интенсивность при имплантации ионов фосфора с дозой 1000 мкКл/см^2. Максимальные потери в резонаторе, свидетельствующие о наличии в образце проводящей фазы, наблюдаются при измерении пленки ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см^2. С помощью РЭМ установлено, что при облучении образцов ионами фосфора уже при дозе 200 мкКл/см^2 образуются углеродные кластеры. Об образовании проводящего слоя в ПЭТФ свидетельствуют уменьшение значения частоты резонатора и амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина. Обнаружена зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталона, как от дозы имплантируемых ионов, так и от положения имплантированной пленки относительно направления внешнего поляризующего магнитного поля. Анизотропия парамагнитных свойств пленок ПЭТФ, имплантированных ионами фосфора, может свидетельствовать о проявлении в них магниторезистивного эффекта.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс; имплантация ионов фосфора; полиэтилентерефталат; растровая электронная микроскопия; кластеры углерода; магниторезистивный эффект.

PARAMAGNETISM AND STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYETHYLENTEREPHTHALT FILMS IRRADIATED BY IONS OF PHOSPHORUS

A.N. Oleshkevich, V.B. Odzhaev, N.M. Lapchuk, T.M. Lapchuk, V.S. Prosolovich,
D.I. Brinkevich, A.V. Neverovskaya, E.E. Starodubets
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
oleshkevich@bsu.by, odzaev@bsu.by, lapchuk@bsu.by, lapchukT@bsu.by, prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, sashaneverovskaya@gmail.com, noximt@gmail.com

Electron paramagnetic resonance (EPR) and scanning electron microscopy (SEM) methods were used to study polyethylene terephthalate (PET) films implanted with 60 keV phosphorus ions in the dose range of 100–2000 μC/cm^2. The effect of irradiation on paramagnetism and on the change in the conductive properties of PET films was detected by a change in the frequency of the resonator and the amplitude of the EPR signal of a reference ruby sample controlling the quality factor of the resonator. It was found that the EPR signal in the spectra of irradiated films has a maximum intensity when implantation of phosphorus ions with a dose of 1000 μC/cm^2. The maximum losses in the resonator, indicating the presence of a conducting phase in the sample, are observed when measuring a PET film implanted with phosphorus ions with a dose of 200 μC/cm^2. Using SEM, it was found that when the samples are irradiated with phosphorus ions, carbon clusters are formed already at a dose of 200 μC/cm^2. The formation of a conductive layer in PET is indicated by a decrease in the frequency of the resonator and the amplitude of the EPR signal of the ruby standard. The dependence of the amplitude of the EPR signal of the standard, both on the dose of implanted ions and on the position of the implanted film relative to the direction of the external polarizing magnetic field, was found. The anisotropy of the paramagnetic properties of PET films implanted with phosphorus ions may indirectly indicate a magnetoresistive effect in them.

Keywords: electron paramagnetic resonance; implantation of phosphorus ions; polyethylene terephthalate; scanning electron microscopy; antimony clusters; magnetoresistive effect.

Введение

Вопрос о защите электронного оборудования от избыточной электризации и его разрушающего воздействия на бортовую аппаратуру космических аппаратов возник более 50 лет назад [1, 2]. Несмотря на большое количество публикаций по радиационной электризации изоляционных материалов, этот вопрос во многом остается неисследованным. Согласно разработанной новой концепции нанопроводимости диэлектриков, материал для подложки должен выбираться таким образом, чтобы он был диэлектриком, в котором релаксация объемных зарядов будет достаточно быстрой. Таким образом, достигаются условия, при которых в приборной плате не возникают токи утечки и, в то же время, не накапливается заряд, который способен спровоцировать пробой [3, 4].

Поскольку невозможно исключить использование полимеров в электронной промышленности, необходимо научиться использовать физико-химические свойства полимеров для управления электростатическими разрядами. Улучшение антистатических характеристик диэлектрического материала должно осуществляться за счет создания поверхностной или объемной проводимости в нем. Решающим моментом является более глубокое понимание имеющихся вариантов создания стати-

чески безопасных полимеров из изолирующих полимеров.

Применение антистатиков, позволяющих снизить поверхностное удельное сопротивление до 10^{11} Ом, нежелательно, т.к. они содержат загрязняющие вещества, которые могут повредить чувствительные электронные компоненты. Кроме того, полимеры, обработанные поверхностно-активными веществами, обычно нельзя утилизировать [5].

Еще одним подходом к проблеме преобразования изолирующего полимера в статический рассеивающий полимер является его наполнение проводящими частицами, такими как углеродная сажа, углеволокно или волокно из нержавеющей стали. В основе этого подхода лежит создание сети взаимосвязанных частиц внутри полимерного компаунда, которая обеспечит пропускание электрических зарядов через изолирующий полимер. Недостатком данного подхода является трудность получения последовательного электрического поведения наполненного полимера [6].

Используются также проводящие покрытия, содержащие углерод или какой-либо иной токопроводящий материал, для того чтобы обеспечить токопроводящий путь на поверхности. Этот подход бесполезен для компонентов, изготовленных с помощью литьевого формования, например, для полупроводниковых плат. Технология нанесения покрытия на листы дает очень неустойчивую защиту от электростатических разрядов. И, кроме того, чистота (а именно, содержание ионов и выделение газов) некоторых из этих покрытий неприемлема для контакта с некоторыми электронными компонентами [6].

Ионная имплантация полимеров является одним из способов создания проводящих слоев в диэлектрической матрице [7]. Эффективность проявления электрофизических, оптических и структурных свойств полимера будет зависеть от условий имплантации (вида ионов, энергии, дозы и плотности тока), что позволит выбирать оптимальный режим облучения заряженными частицами таких материалов с целью их модификации [8].

Цель работы – изучить парамагнитные и структурные свойства имплантированных ионами фосфора пленок полиэтилентерефталата для установления возможности формирования в них электропроводящих слоев.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых образцов использовался полимер – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) $(C_{16}H_8O_4)_n$, модифицированный методом ионной имплантации. Преимуществом данной технологии является контролируемое и точно дозируемое количество введенной примеси, использование высокотехнологичного, производительного и стандартного оборудования (ионные имплантаторы).

Для разработки режимов изготовления композитных диэлектрических материалов электромагнитной защиты образцы промышленного полиэтилентерефталата толщиной 50 мкм, вырезанные в виде квадрата со стороной 100 мм, имплантировались при комнатной температуре ионами фосфора с энергией 60 кэВ дозами в интервале $6\cdot10^{14}$–$1.2\cdot10^{16}$см$^{-2}$ ($6\cdot10^{12}$ ион/см^2 = 1 мкКл/см^2). Плотность тока пучка ионов не превышала 10 мкА/см^2. Выбор параметров имплантации и вида ионов определялся в первую очередь использованием разработанных технологических операций для интегральной схемотехники. Образцы вырезались из облученного полимера в форме прямоугольника с размерами 3×8 мм^2. Во время регистрации сигнала ЭПР образец располагался в центре резонатора H_{102} параллельно H_1 компоненте СВЧ поля. Плоскость образца ориентировалась перпендикулярно направлению поляризующего магнитного поля.

Спектры ЭПР имплантированных пленок ПЭТФ регистрировались на спектрометре “RadioPan SE/X-2543” с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения в резонаторе – 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля – 100 кГц и амплитуда – 0.1 мТл. Частота СВЧ излучения ~ 9.3 ГГц в резонаторе контролировалась частотомером, поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса.

Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла $3\cdot10^{12}$ спин/мТл.

Структурные исследования полимерных пленок проводились на растровом электронном микроскопе S-4800 (Hitachi) с использованием энергодисперсного рентгеновского микроанализатора с XFlash детектором Quantex 200. Разрешение составляет 1 нм.

Результаты и их обсуждение

Использование метода ЭПР в целях обнаружения проводящих структур в модифицированных ионной имплантацией пленках ПЭТФ обусловлено следующими причинами. Во-первых, всякое изменение электрических и магнитных характеристик исследуемых образцов приводит к изменению параметров регистрируемых спектров ЭПР, что связано с высокой чувствительностью методики исследования. Во-вторых, добротность резонатора с образцом, помещенным в него, при прочих равных условиях заметно ухудшается в случае образования в этом образце проводящих областей. Это отражается на величинах регистрируемой частоты резонатора и амплитуды эталона, контролирующего потери, вносимые образцом в резонатор. В-третьих, анизотропия свойств образовавшихся структур может быть выявлена при вращении образца относительно направления внешнего поляризующего магнитного поля.

В исходной пленке ПЭТФ, а также в пленке, облученной ионами фосфора с дозой 100 мкКл/см^2, сигнал ЭПР отсутствовал. Начиная с дозы 200 мкКл/см^2, в спектре ЭПР облученных пленок появляется одиночная линия, параметры которой меняются в зависимости от дозы облучения. Минимальная ширина линии ЭПР в пленке ПЭТФ наблюдается в случае дозы 500 мкКл/см^2 и составляет 2.89 Гс. При дозе облучения 2000 мкКл/см^2 ширина линии максимальна и равна 3.76 Гс. Вели-

чина *g*-фактора непрерывно увеличивается от 2.00255 до 2.00261 (± 0.00003) с увеличением дозы имплантации ионов. Такие параметры спектров ЭПР характерны для аморфного углерода или углеродных кластеров [9].

На рис. 1 приведена зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы имплантируемых ионов фосфора. Максимальное число свободных радикалов наблюдается в имплантированной пленке с дозой 1000 мкКл/см^2. При последующем увеличении дозы число парамагнитных центров в имплантируемых фосфором пленках уменьшается.

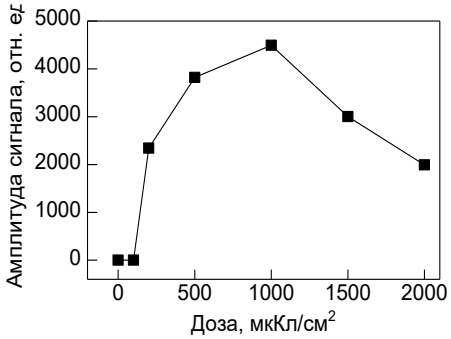


Рис. 1. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы облучения ионами фосфора пленок ПЭТФ

Fig. 1. Dependence of the amplitude of the EPR signal on the dose of exposure to phosphorus ions of PET films

Увеличение размеров и концентрации углеродных кластеров в ионно-имплантированном слое по мере роста дозы имплантации сопровождается повышением концентрации спиновых центров. При высоких дозах имплантации возможности для дальнейшего увеличения карбонизации оказываются исчерпанными, и создаются условия для компенсации оборванных связей за счет присоединения к атомам углерода газов, образующихся в ходе деструкции полимера. Поэтому концентрация спиновых центров в ионно-имплантированном слое начинает снижаться [9].

Изменение омических потерь в резонаторе при внесении в него исследуемых образцов ПЭТФ контролировалось косвенно – по изменению амплитуды эталонного образца рубина, наклеенного на стенку резонатора, и изменению частоты резонатора. Считается, что проводимость образца пропорциональна СВЧ потерям в резонаторе. Максимальное уменьшение амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина и частоты резонатора наблюдаются при дозе облучения пленок ПЭТФ 200 мкКл/см^2, что показано на рис. 2. Такое поведение указанных параметров свидетельствует о максимальных активных потерях в резонаторе, обусловленных проводимостью модифицированного слоя, образованного имплантированными ионами фосфора с указанной дозой. Близкое минимальное значение частоты сохраняется и для пленки, облученной дозой 500 мкКл/см^2. Увеличение дозы имплантируемых ионов фосфора приводит к восстановлению резонансной частоты до значения в необлученной пленке.

Исследовалась угловая зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленке ПЭТФ, облученной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см^2 (рис. 3).

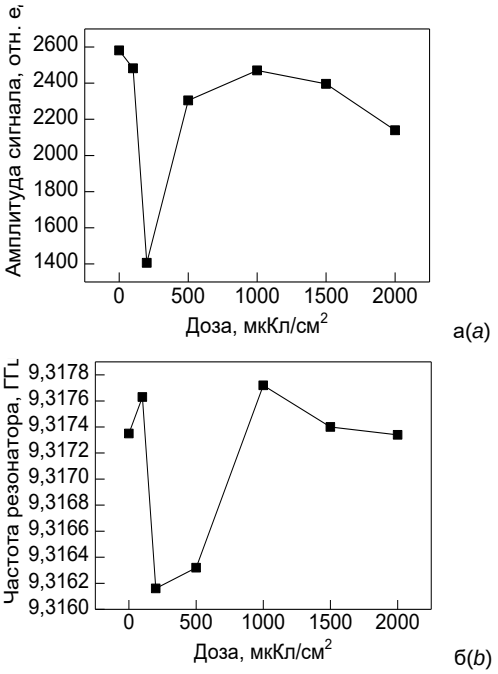


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина (*a*) и частоты резонатора (*b*) от дозы облучения ионами фосфора пленок ПЭТФ

Fig. 2. Dependence of the amplitude of the EPR signal of the ruby standard (*a*) and the frequency (*b*) of the resonator on the dose of irradiation of phosphorus ions with PET films

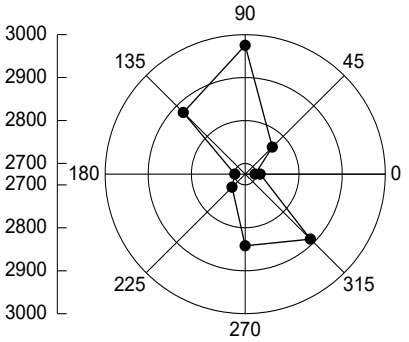


Рис. 3. Угловая зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленке ПЭТФ, облученной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см^2

Fig. 3. Angular dependence of the amplitude of the EPR signal in a PET film irradiated with phosphorus ions with a dose of 200 μC/cm^2

Показано, что парамагнитные центры в облученном слое ПЭТФ чувствительны к направлению поляризующего магнитного поля. Амплитуда сигнала ЭПР эталона рубина увеличивается при повороте на 360 градусов образца ПЭТФ в магнитном поле, что может свидетельствовать о проявлении в пленке ПЭТФ магниторезистивного эффекта.

Структура и элементный состав исследовался с помощью РЭМ. На рис. 4 показана поверхность пленок ПЭТФ, облученных ионами фосфора с дозами 200 мкКл/см^2 (а) и 2000 мкКл/см^2 (б).

При увеличении дозы имплантируемых ионов фосфора наблюдаются дефекты, представляющие собой углубления (кратеры) практически полусферической формы с диаметром от 3 до 10 мкм, что

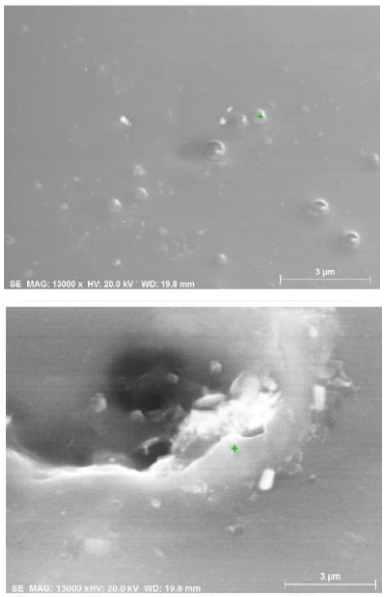


Рис. 4. Поверхность пленок ПЭТФ, облученных ионами фосфора с дозами: *а*) 200 мкКл; *б*) 2000 мкКл

Fig. 4. The surface of PET films irradiated with phosphorus ions with doses: *a*) 200 μC/cm^2; *b*) 2000 μC/cm^2

можно интерпретировать как проявление эффекта блистеринга (вспучивание) и флекинга (отшелушивания) в модифицированном слое диэлектрической матрицы [10].

Заключение

1. При облучении пленок ПЭТФ ионами фосфора с энергией 60 кэВ в спектре ЭПР появляется симметричная линия с *g*-фактором 2.00255 и шириной линии порядка 3.33 мТл (200 мкКл/см^2). Природа наблюдаемой линии ЭПР обусловлена разорванными химическими связями в образце ПЭТФ с образованием свободных радикалов.

2. Накопление дефектов в пленках ПЭТФ носит насыщающийся характер. При этом максимальное число дефектов наблюдается в пленке, облученной дозой 1000 мкКл/см^2.

3. Анализируя потери в резонаторе, вносимые облученными образцами, по амплитуде сигнала ЭПР эталона рубина и по изменению частоты резонатора было установлено, что максимальная проводимость в модифицированном слое пленок ПЭТФ наблюдалась при дозе облучения 200 мкКл/см^2.

4. С помощью РЭМ показано, что в пленках ПЭТФ при дозе ионов фосфора 2000 мкКл/см^2 наблюдается эффект блистеринга и флекинга.

Библиографические ссылки

1. Леб Л. Статическая электризация. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат; 1963. 408 с.
2. Дроздов Н.Г. Статическое электричество в промышленности. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат; 1949. 176 с.
3. Пожидаев Е.Д., Саенко В.С., Смирнов И.А., Бабкин Г.В., Морозов Е.П., Тютнев А.О. и др. Повышение стойкости космических аппаратов к воздействию поражающих факторов электризации. *Космонавтика и ракетостроение* 2003; (1): 32–35.
4. Абрамешин А.Е. Развитие концепции нанопроводимости диэлектриков в отечественной космической технике. *Технологии электронной совместимости* 2012; (3): 29–30.
5. Доронин А.Н., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Проводимость внешних диэлектрических покрытий космических аппаратов при воздействии космических ионизирующих излучений. *Перспективные материалы* 2001; (2): 15–22.
6. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. Москва: Энергоатомиздат; 1984. 174 с.
7. Кечиев Л.Н., Пожидаев Е.Д. Защита электронных средств от воздействия статического электричества. Москва: Издательский Дом «Технологии»; 2005: 352 с.
8. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: Белгосуниверситет; 1998: 197 с.
9. Brosious P.R., Corbett J.W., Bourgoin J.C. EPR measurements in ion-implanted diamond. *Physica Status Solidi A* 1974; 21(2): 677–683.
10. Primak W., Luthra J. Radiation blistering: Interferometric and microscopic observation of oxides, silicon, and metals. *Journal of Applied physics* 1966; 37(6): 2287-2294.

References

1. Leb L. Staticheskaya elektrizatsiya [Static electrification]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat; 1963. 408. (In Russian).
2. Drozdov N.G. Staticheskoe elektrichestvo v promyshlennosti [Static electricity in industry]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat; 1949. 176. (In Russian).
3. Pozhidaev E.D., Saenko V.S., Smirnov I.A., Babkin G.V., Morozov E.P., Tyutnev A.O. et al. Povyshenie stoykosti kosmicheskikh apparatov k vozdeystviyu porazhayushchikh faktorov elektrizatsii [Increasing the resistance of spacecraft to the effects of electrifying factors]. *Kosmonavtika i raketostroenie* 2003; (1): 32–35. (In Russian).
4. Abrameshin A.E. Razvitie kontseptsii nanoprovodimosti dielektrikov v otechestvennoy kosmicheskoy tekhnike [The development of the concept of nanoconductivity of dielectrics in the native space technology]. *Tekhnologii elektronnoy sovmestimosti* 2012; (3):29–30. (In Russian).
5. Doronin A.N., Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. Provodimost' vneshnikh dielektricheskikh pokrytiy kosmicheskikh apparatov pri vozdeystvii kosmicheskikh ioniziruyushchikh izlucheniy [Conductivity of external dielectric coatings of spacecraft during exposure to cosmic ionizing radiation]. *Perspektivnye materialy* 2001; (2):15–22. (In Russian).
6. Krikorov B.C., Kolmakova L.A. Elektroprovodyashchie polimernye materialy [Electrically conductive polymeric materials]. Moscow: Energoatomizdat; 1984: 174 p. (In Russian).
7. Kechiev L.N., Pozhidaev E.D. Zashchita elektronnykh sredstv ot vozdeystviya staticheskogo elektrichestva [Protection of electronic devices against the effects of static electricity]. Moscow: Izdatel'skiy Dom «Tekhnologii»; 2005: 352 p. (In Russian).
8. Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ionnaya implantatsiya polimerov [Ion implantation of polymers]. Minsk: Belgosuniversitet; 1998: 197 p.
9. Brosious P.R., Corbett J.W., Bourgoin J.C. EPR measurements in ion-implanted diamond. *Physica Status Solidi A* 1974; 21(2): 677–683.
10. Primak W., Luthra J. Radiation blistering: Interferometric and microscopic observation of oxides, silicon, and metals. *Journal of Applied physics* 1966; 37(6): 2287–2294.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ НА ИХ ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Т.В. Панова[1)], В.С. Ковивчак[1)], К.А. Михайлов[2]
[1)]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55а, Омск, Россия*
[2)]*АО «ОМКБ», ул. Герцена 312, Омск, Россия*
panovatv@omsu.ru, kvs_docent@mail.ru, kirillmihaylov@yandex.ru

Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследовано перераспределение атомов легирующей примеси в алюминиевых сплавах АК4-1 и АЛ5-1, подвергнутых воздействию мощного ионного пучка наносекундной длительности. Обнаружена существенная разница в процессах перераспределения примеси в деформируемом ковком сплаве АК4-1 и в литейном сплаве АЛ5-1. При облучении мощным ионным пучком сплава АК4-1 с повышением плотности ионного тока происходит измельчение и растворение второй фазы, содержащей алюминий, железо и никель. В литейном сплаве АК5-1 при всех режимах облучений наблюдается испарение окисной пленки и осаждение алюминия в капельной фазе на поверхность образцов. Анализ зон с наибольшим нарушением морфологии поверхности (кратеров в сплаве АК4-1 и зон с щелевыми отверстиями в сплаве АЛ5-1) показал аналогию в перераспределении элементов – магния и кремния для обоих типов сплавов. Обнаруженный сток этих элементов к местам наибольшего нарушения поверхности показал, что наиболее активно диффузия легирующей примеси и перемешивание протекает в жидкой фазе и зависит от теплофизических характеристик исследуемых сплавов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы; мощный ионный пучок; облучение; легирующие элементы.

INFLUENCE OF REDISTRIBUTION OF THE ALLOYING ELEMENTS IN ALUMINIUM ALLOYS ON THEIR PHASE CHARACTERISTICS AT RADIATION BY THE HIGH-POWER ION BEAM

T.V. Panova[1)], V.S. Kovivchak[1)], K.A. Mikhaylov[2)]
[1)]*Omsk state university of F.M. Dostoyevsky, 55a Mira Ave., Omsk, Russia*
[2)]*Joint-Stock Company "OMKB", 312 Herzen Str., Omsk, Russia*
panovatv@omsu.ru, kvs_docent@mail.ru, kirillmihaylov@yandex.ru

X-ray phase analysis and scanning electron microscopy were used to study the redistribution of dopant atoms in aluminum alloys AK4-1 and AL5-1 subjected to a high-power ion beam (HPIB) of nanosecond duration. Found a significant difference in the processes of redistribution of impurities in a deformable forging alloy AK4-1 and in the cast alloy AL5-1. When irradiated with a HPIB of the alloy AK4-1 with an increase in the ion current density, the second phase containing aluminum, iron and nickel is crushed and dissolved. In the casting alloy AK5-1, under all modes of irradiation, evaporation of the oxide film and deposition of aluminum in the droplet phase on the surface of the samples are observed. Analysis of the zones with the most disturbed surface morphology (craters in the AK4-1 alloy and zones with slotted holes in the AL5-1 alloy) showed an analogy in the redistribution of elements - magnesium and silicon for both types of alloys. The detected runoff of these elements to the places of the greatest surface disturbance showed that the most active diffusion of the dopant and mixing occurs in the liquid phase and depends on the thermo-physical characteristics of the alloys under study.

Keywords: aluminum alloys; the high-power ion beam; irradiation; the alloying elements.

Введение

Модификация поверхностных слоев с помощью высокоинтенсивных ионных пучков наносекундной длительности открывает новые возможности для получения качественно иного состояния поверхности в металлических материалах. Эксплуатационные характеристики таких материалов могут быть повышены путем получения высокодисперсных многофазных структур. Уникальность многообразия последних обеспечивается неравновесностью условий протекания процессов структуро- и фазообразования при облучении ионными пучками.

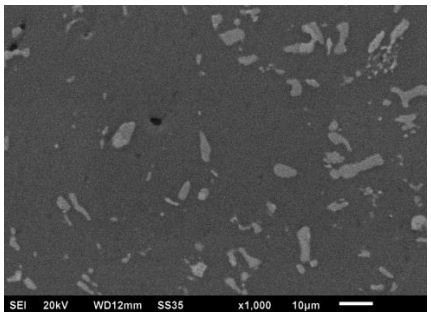
Воздействие мощного ионного пучка (МИП) сопровождается высокоскоростным и неоднородным разогревом материала, вызывающим возникновение упругих напряжений и деформацию мишени [1,2]. При значительных плотностях тока ионов воздействие импульса МИП сопровождается интенсивным выбросом атомов с поверхности мишени, в основе которого лежит сложный, комбинированный механизм распыления, испарения и ионизации атомов [2,3]. Такой сложный комплекс процессов, происходящих при воздействии МИП, приводит к испарению (с последующим возможным осаждением) и перераспределению в поверхностных слоях легирующих элементов, имеющих разную степень подвижности. При этом возможна как сегрегация, так и диффузия примесных атомов вглубь мишени. В настоящей работе исследуется перераспределение атомов легирующей примеси в алюминиевых сплавах, подвергнутых облучению МИП при различных режимах.

Основная часть

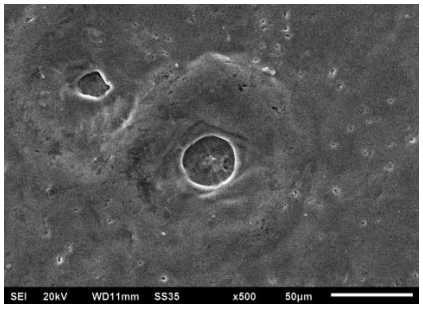
В качестве объектов исследования были выбраны алюминиевые сплавы: жаропрочный сплав

АК4-1 системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni (Al-92.5-96.08%, Cu-1.9-2.5%, Mg-1.4-1.8%, Fe-0.8-1.3%, Ni-0.8-1.3%, Si до 0.35%, Mn до 0.2%, Ti-0.02-0.1%. Zn до 0,3%) и алюминиевый литейный сплав АЛ5-1 системы Al-Si-Cu (Al-91.7-94.02%, Cu-1-1.5%, Si -4.5-5.5%. Mg-0.4-0.55%, Fe-до 0,3%, Ni-0.8-1.3%, Mn до 0.1%, Ti-0.08-0.15%, Zr-до 0,1%, B- до 0,1%, Zn до 0,3%,Sn – до 0,01%).Облучение МИП проводили на ускорителе «Темп», который имеет следующие параметры пучка: - состав пучка H^+ (30%), C^{+n} (70 %); энергия частиц ~ 0,25 МэВ; средняя плотность ионного тока на мишени - (50 - 150) А/см^2; длительность импульса - 60 нс. В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j и число импульсов облучения n. Исследование поверхности проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М на медном K_α-излучении.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионный анализ показали, что в необлученном состоянии сплав АК4-1 является двухфазным (рис. 1а). Основу сплава составляет α-твердый раствор меди в алюминии, насыщенный магнием. В качестве включений второй фазы присутствует твердая фаза, содержащая алюминий, железо, никель и кремний. Облучение МИП с плотностью тока 50 А/см^2 тремя импульсами привело к измельчению и частичному растворению второй фазы, в которой резко уменьшилось содержание железа в 3 раза и никеля в 2.6 раза. Сформировавшиеся при облучении МИП кратеры содержат большое количество магния и кремния.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 1. Морфология поверхности сплава АК4-1: а – необлученный; б – после облучения МИП с плотностью тока 50 А/см^2 тремя импульсами

Fig. 1. Morphology of a surface of AK4-1 alloy: a – unirradiated; b – after radiation by HPIB with a density of current of 50 A/cm^2 three impulses

Так, если в α-твердом растворе отношение содержаний магния к алюминию составляло R=0.12, то в зоне кратера R=1.2, а кремния во включении R=0.01, то в зоне кратера R=0.76.

Увеличение плотности ионного тока привело к дальнейшему растворению второй фазы. При этом при облучении МИП с плотностью тока 150 А/см^2 в поверхностном слое небольшое содержание никеля и железа обнаруживается только в зоне кратеров. Помимо этого, в зоне кратеров наблюдается также резкое возрастание магния (R=1.03) и кремния (R=0.54). Полученные данные подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Фаза Al_2CuMg после облучения МИП сохраняется, однако, наблюдается существенное смещение дифракционных пиков в область меньших углов, что свидетельствует о возрастании межплоскостных расстояний, связанных с перераспределением легирующих элементов и возрастании остаточных напряжений. Вторая фаза (Al, Fe, Ni) после облучения МИП рентгенографически не обнаруживается, что свидетельствует о ее измельчении и растворении.

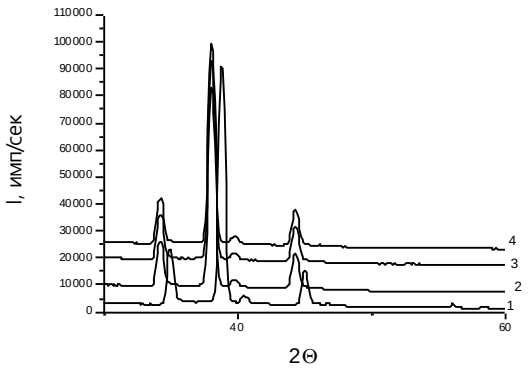
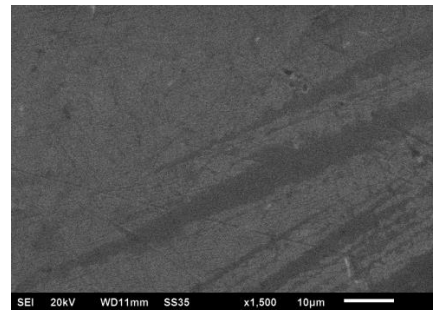


Рис. 2. Дифрактограммы сплава АК4-1 до (1) и после облучения МИП с плотностью тока: 2-50; 3-100 и 4-150 А/см^2

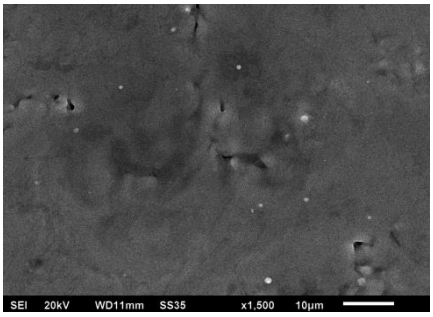
Fig. 2. Diffractograms of AK4-1 alloy (1) - unirradiated and after radiation by HPIB with a current density: 2-50; 3-100 and 4-150 A/cm^2

В литейном сплаве АЛ5-1 картина перераспределения легирующих элементов иная. В исходном состоянии в сплаве помимо твердого раствора (Al, Cu, Si) на поверхности наблюдается окисная пленка, которая после облучения МИП с повышением плотности тока исчезает, что свидетельствует об испарении и частичном обратном осаждении на поверхность сплава. Осажденный материал наблюдается в виде капельной фазы, состоящей в основном из алюминия (рис.3). Облучение МИП со всеми используемыми в эксперименте режимами привело к формированию заплавленных зон с щелевыми отверстиями по всей поверхности облучения, что свидетельствует как о выбросах скрытых газов при облучении, так и о перемещении объемов оплавленной зоны.

Перераспределение легирующих элементов наблюдается в основном в зоне отверстий. Здесь существенно возросло содержание кремния. Так отношение кремния к алюминию R=0.01 в промежутках между отверстиями и в исходном сплаве,



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 3. Морфология поверхности алюминиевого сплава АЛ5-1: а – до облучения МИП; б – после облучения МИП с плотностью тока 150 А/см^2

Fig. 3. Morphology of a surface of aluminum alloy Al5-1: unirradiated, b- before radiation by HPIB with a density of current of 150 A/cm^2

тогда как в зоне отверстий R=0.33 после облучения МИП. РСА показал отсутствие фазовых изменений после облучения МИП со всеми используемыми в эксперименте режимами облучения.

Наблюдаемое небольшое смещение дифракционных пиков связано с возрастанием остаточных напряжений при высокоскоростном нагреве и охлаждении.

Расчет плотности дислокаций, показал различную зависимость последней от плотности ионного тока (рис. 4). В сплаве АЛ5-1 наблюдается максимум плотности дислокаций при облучении МИП с плотностью тока 100 А/см^2. Дальнейшее увеличение плотности тока привело к отжигу дефектов и

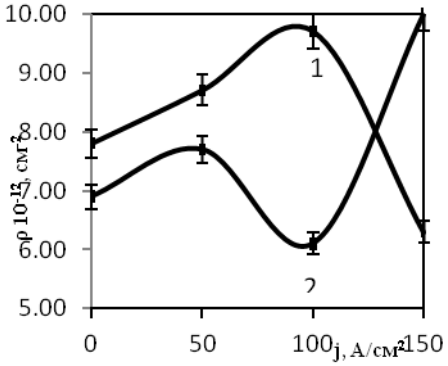


Рис. 4. Зависимость плотности дислокаций от плотности ионного тока МИП: 1-для сплава АЛ5-1; 2- для сплава АК4-1

Fig. 4. Dependence of density of dislocations on density of ionic current of a HPIB: 1-for AL5-1 alloy; 2-for AK4-1 alloy

уменьшению плотности дислокаций в 1.5 раза. В сплаве АК4-1 небольшой максимум плотности дислокаций наблюдается при плотности тока 50 А/см^2, однако при облучении МИП с плотностью тока 150 А/см^2 происходит резкое возрастание плотности дислокаций, что свидетельствует о возрастании остаточных напряжений при усилении процессов перераспределения легирующих элементов и кратерообразования.

Заключение

Таким образом, анализ перераспределения легирующих элементов и их влияние на формирующийся фазовый состав после высокоскоростного нагрева и охлаждения МИП показал, что в деформируемом ковком алюминиевом сплаве АК4-1 процессы перераспределения идут более активно, нежели в литейном сплаве АЛ5-1. Обнаруженное измельчение и растворение второй фазы привело к отличному от матрицы содержанию легирующих элементов в кратерах. Общим для обоих исследуемых сплавов является наблюдаемая активная диффузия магния и кремния. При этом происходит их сток к местам максимальной деформации в поверхностном слое – к кратерам в сплаве АК4-1 и к щелевым отверстиям в сплаве АЛ5-1.

Библиографические ссылки

1. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. Москва: Круглый год; 2001. 528 с.
2. Панова Т.В., Ковивчак В.С. Формирование новых структурно-фазовых состояний в сложнолегированных материалах. *Физика и химия обработки материалов*. 2002; (1). 99-103.
3. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. Поверхностное структурирование поликристаллического магния при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. *Письма в ЖТФ* 2010; 36(23): 55-61.

References

1. Gribkov V.A., Grigor'ev F.I., Kalin B.A., Yakushin V.L. Perspektivnye radiatsionno-puchkovye tekhnologii obrabotki materialov [Perspective radiation beam technologies of processing of materials]. Moskva: Kruglyy god; 2001. 528 s. (In Russian).
2. Panova T.V., Kovivchak V.S. Formirovanie novykh strukturno-fazovykh sostoyaniy v slozhnolegirovannykh materialakh [Formation of new structural and phase states in complex-alloyed materials]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2002; (1). 99-103. (In Russian).
3. Kovivchak V.S., Panova T.V., Mikhaylov K.A. Poverkhnostnoe strukturirovanie polikristallicheskogo magniya pri vozdeystvii moshchnogo ionnogo puchka nanosekundnoy dlitel'nosti [Superficial structuring polycrystalline magnesium at influence of a powerful ionic beam of nanosecond duration]. *Pis'ma v ZhTF* 2010; 36(23): 55-61. (In Russian).

ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ СИЛУМИНА ТИТАНОМ

Е.А. Петрикова[1)], Н.А. Прокопенко[1)], В.И. Шиманский[2)]
[1)]*Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской Академии наук, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, elizmarkova@yahoo.com, nick08_phantom@mail.ru*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru*

Целью работы является разработка методики кратного повышения механических и трибологических свойств эвтектического силумина АК12М2МгН, заключающейся в электронно-ионно-плазменном легировании поверхностного слоя материала, включающей в себя формирование системы «пленка/подложка» и последующее облучение поверхности интенсивным импульсным электронным пучком. Нанесение покрытия осуществляли на установке лабораторного типа «КВИНТА», последующее облучение поверхности проводилось на установке «СОЛО». В качестве легирующего элемента использовали титан. Толщины напыляемых пленок титана составляли 0.3, 0.5 и 0.7 мкм.

В результате выполненных исследований установлено, что формирование поверхностного сплава приводит к растворению в поверхностном слое включений кремния и интерметаллидов, формированию субмикро- нанокристаллической многофазной структуры, характеризующейся высокими значениями микротвердости и износостойкости, превосходящими соответствующие характеристики исходного силумина в 1.6 и 20 раз.

Ключевые слова: силумин; плазма; импульсный электронный пучок; структура; свойства; легирование.

ELECTRON-ION-PLASMA ALLOYING OF SILUMIN WITH TITANIUM

Elizaveta Petrikova[1)], N.A. Prokopenko[1)], Vitalii Shymanskii[2)]
Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (IHCE SB RAS), 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, elizmarkova@yahoo.com, nick08_phantom@mail.ru
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

The aim of the work is to develop a technique for increasing the mechanical and tribological properties of eutectic silumin AK12M2MgN, which consists in electron-ion-plasma alloying of the surface layer of the material, including the formation of the film / substrate system and subsequent irradiation of the surface with an intense pulsed electron beam. The coating was carried out on the laboratory setup «QUINTA», the subsequent irradiation of the surface was carried out on the «SOLO» setup. Titanium was used as the alloying element. The thickness of the deposited titanium films was 0.3, 0.5 and 0.7 microns. The morphology of the surface formed as a result of high-speed cooling of the “film (Ti) / (silumin) substrate” system treated with a pulsed electron beam was studied by scanning electron microscopy. The modes were selected in such way that at all energy densities (20–30 J/cm^2) the melting of the Ti-AlSi system is fixed. At an energy density of 25 J/cm^2, the structure of cellular crystallization with crystallite sizes of 0.1–1 μm is formed. Studies performed by micro X-ray spectral analysis have shown that as the electron beam energy density increases, the concentration of aluminum in the surface layer decreases and the concentration of titanium and silicon decreases, indicating that the film-substrate system is mixing. The microhardness of the irradiation surface reaches a maximum value (≈ 2 GPa) after treatment with an electron beam with parameters of 25 J/cm^2; 200 μs, 3 imp., 0.3 s^{-1}, with a thickness of the deposited film of 0.5 μm and increases the microhardness of the source material by ~ 60%. It was established that the wear resistance of modified silumin reaches maximum values in a similar mode and exceeds the wear resistance of cast silumin by more than 20 times.

Keywords: silumin; plasma; pulsed electron beam; structure; properties, alloying.

Введение

В настоящее время алюминиевые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Требования к технологическим свойствам этих сплавов (износостойкость, термостабильность, прочность, коррозионная стойкость и др.) постоянно растет. Система Al-Si служит основой большинства современных алюминиевых литейных сплавов, что связано с благоприятным сочетанием их литейных, механических и ряда специальных эксплуатационных свойств. Имеется множество традиционных способов повышения свойств силуминов. Например, их свойства могут быть существенно улучшены при правильном выборе технологии обработки расплава, термической обработке и определении оптимального состава сплава. Однако удовлетворение всех этих условий не в полной мере решает проблему низкого качества силуминов.

Одним из эффективных направлений улучшения служебных характеристик металлов и сплавов является модификация рабочих поверхностей деталей за счет термоупрочнения и диффузионного насыщения легирующими элементами, при этом резко сокращается расход дефицитных, дорогостоящих материалов и значительно повышается их работоспособность [6]. Одна из особенностей легирования алюминиевых сплавов вытекает из большого различия в температурах плавления подложки и большинства легирующих компонентов. В связи с этим при легировании порошками с высокой температурой плавления при невысоком энерговкладе довольно часто имеет место неполное растворение и неполное перемешивание присадочных компонентов в легированных зонах.

В последние годы вырос интерес к использованию электронно-пучкового легирования деталей машиностроительного производства, изготовленных из алюминиевых сплавов. Электронно-

пучковое легирование алюминиевых сплавов металлическими компонентами, их смесями и сплавами приводит к повышению эксплуатационных характеристик поверхности. Отличительной особенностью формирования структуры легированных зон алюминиевых сплавов является большая пересыщенность твердого раствора, значительно превосходящая растворимость в равновесных условиях, а также образование интерметаллидов. Анализ научной информации о проведенных экспериментах показывает, что существует реальная возможность электронно-пучкового упрочнения алюминиевых сплавов. Показано, что, изменяя параметры обработки поверхности, можно управлять характеристиками легированных зон: размерами, концентрацией насыщаемых элементов, структурой и микротвердостью материала.

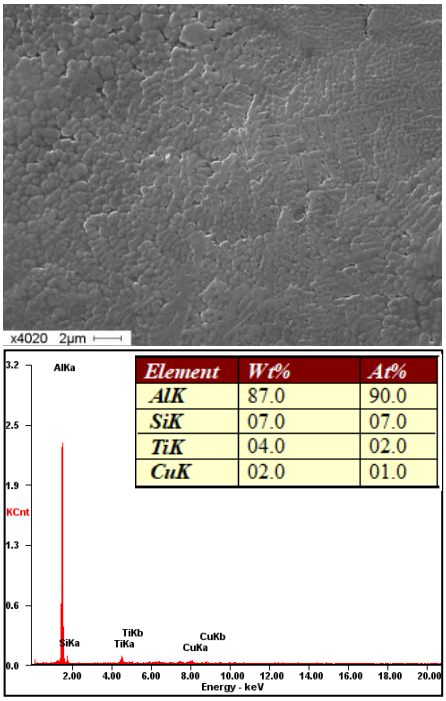
В настоящей работе анализируются экспериментальные результаты, полученные при исследовании фазового состава, структуры и механических свойств поверхностных слоев силумина эвтектического состава, подвергнутого электронно-пучковому легированию, сочетающему нанесение пленки титана (толщина пленки 0,3; 0.5; 0.7 мкм) с последующим облучением высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлись образцы силумина следующего состава: 12.49 % Si, 2.36 % Mg, 0.6 % Cu, 0.35 % Ni, 0.3 % Fe, ост. Al, (в ат.%). Использовались образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 5 мм. В качестве легирующего элемента использовали титан. Толщина напыляемой пленки титана 0.3; 0.5 и 0,7 мкм. Нанесение пленки титана осуществляли на установке лабораторного типа, созданной на базе установки ННВ-6.6-И1 (лаборатория плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН). Электронно-пучковая обработка системы «пленка (Ti) / (силумин) подложка» осуществлялась на установке «СОЛО» по следующим режимам: плотность энергии пучка электронов – 20-30 Дж/см^2, длительность импульса воздействия – 200 мкс; количество импульсов воздействия – 3; частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$. Механические свойства приповерхностного слоя характеризовали путем измерения микротвердости, определяемой по методу Виккерса на приборе ПМТ-3, скорость износа и коэффициент трения измерялись на трибометре TRIBOtester (Франция) (условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека 2 мм, скорость вращения образца 2,5 см/с, нагрузка на индентор 2 Н). Структуру поверхности обработки исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM-515 Philips, оснащенном микроанализатором EDAX ECON IV. Фазовый состав изучали методами рентгенофазового анализа (прибор Дрон-7).

Результаты и их обсуждение

Методами сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности, формирующейся в результате высокоскоростного охлаждения системы «пленка (Ti) / (силумин) подложка», обработанной импульсным электронным пучком. Режимы были подобраны таким образом, что при всех плотностях энергии (20-30 Дж/см^2) фиксируется плавление системы Ti-AlSi. При плотности энергии 25 Дж/см^2 (при толщинах напыленной пленки 0.3; 0.5; 0.7мкм) происходит формирование структуры ячеистой кристаллизации с размерами кристаллитов 0.1-1 мкм (рис. 1а). Исследования, выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 1б), показали, что по мере увеличения плотности энергии пучка электронов, в поверхностном слое возрастает концентрация алюминия и снижается концентрация титана и кремния, что свидетельствует о перемешивании системы «пленка-подложка».



Element	Wt%	At%
AlK	87.0	90.0
SiK	07.0	07.0
TiK	04.0	02.0
CuK	02.0	01.0

Рис. 1. Структура поверхности силумина марки АК12М2МгН после электронно-пучкового легирования титаном (толщина пленки Ti 0,5 мкм, параметры облучения: 25 Дж/см^2; 200 мкс, 3 имп., 0,3 с$^{-1}$).

Fig. 1. Silumin grade AK12M2MgN surface structure after electron-beam alloying with titanium (Ti film thickness 0.5 μm, irradiation parameters: 25 J / cm^2; 200 μs, 3 imp., 0.3 s^{-1}).

Выполнен анализ микротвердости поверхности силумина, легированной путем облучения системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком и показано, что электронно-пучковая обработка в указанном интервале параметров облучения приводит к незначительному упрочнению поверхностного слоя. Микротвердость поверхности облучения достигает максимального значения (≈ 2 ГПа) после обработки электронным пучком с параметрами 25 Дж/см^2; 200 мкс, 3 имп., 0.3 с$^{-1}$, при толщине напыленной пленки 0,5 мкм и увеличивает микротвердость исходного материала на ~60 %.

Установлено, что износостойкость модифицированного силумина достигает максимальных значений в аналогичном режиме и превышает износо-

стойкость литого силумина более чем в 20 раз (рис. 2).

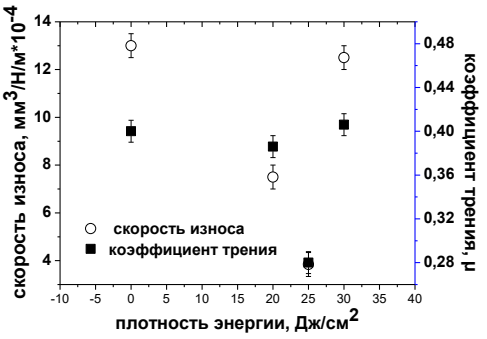


Рис. 2. Зависимость скорости износа и коэффициента трения от плотности энергии воздействии пучка, при прочих равных параметрах 200 мкс, 3 имп., 0.3 $с^{-1}$ и толщине осажденной пленки 0.5 мкм

Fig. 2. The wear rate and friction coefficient dependence on the energy density of the beam, with other things being equal, 200 μs, 3 imp., 0.3 s^{-1} and the thickness of the deposited film 0.5 μm

Таблица 1. Структурные характеристики поверхностного слоя сплава на основе AlSi (на поверхность сплава напылили титан толщиной 0.7 мкм и провели электронно-пучковую обработку)

Table 1. Structural characteristics of the surface layer of the AlSi-based alloy (titanium 0.7 μm thick was deposited onto the surface of the alloy and electron beam treatment was carried out)

Образец	Вторичные фазы	Содержание вторичных фаз
TiSiAl_20	$TiAl_3$ $Ti_5Al_7Si_{12}$ Al_3Mg_2 Al_2Mg	1-2%
TiSiAl_25	$TiAl_3$ $Ti_5Al_7Si_{12}$ Al_3Mg_2 Al_2Mg	1-2% < 1%
TiSiAl_30	$TiAl_3$ $Ti_5Al_7Si_{12}$ Al_3Mg_2 Al_2Mg	1-2% < 1%

Исследования фазового состава поверхностного слоя силумина, подвергнутого комплексной обработке (напыление титана + облучение электронным пучком), осуществляли методами рентгеноструктурного анализа. Изучение рентгенограмм дает основание заключить, что использованная в настоящей работе комплексная обработка сопровождается формированием в поверхностном слое силумина многофазной структуры. Наряду с фазами исходной структуры (твердые растворы на основе алюминия и кремния), присутствуют в малом количестве фазы, представленными в таблице 1.

Заключение

Разработана комплексная методика, позволяющая кратно повысить механические и трибологические свойства силумина, а именно: микротвердость в 1.6 раза и износостойкость более чем в 20 раз, а также снизить коэффициент трения (с 0.4 до 0.18), сочетающая формирование системы «пленка (титан)/(силумин) подложка» и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-52-04009 Бел_мол_а).

Библиографические ссылки

1. Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. Источники низкоэнергетических сильноточных электронных пучков с плазменным анодом. Новосибирск: Наука; 2018. 176 с.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия; 1979. 640 с.
3. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. Москва: МИСиС; 2010. 511 с.
4. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001; **1**(4): 199–218.
5. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ; 2016. 312 с.
6. Белов Н. А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов. Москва: МИСИС; 2008. 282 с.

References

1. Ozur G.E., Proskurovskiy D.I. Istochniki nizkoenergetich-eskikh sil'notochnykh elektronnykh puchkov s plazmennym anodom [Sources of low-energy high-current electron beams with a plasma anode] Novosibirsk: Nauka, 2018. 176 p. (In Russian).
2. Mondol'fo L.F. Struktura i svoystva alyuminiyevykh splavov. [Structure and properties of aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1979. 640 p. (In Russian).
3. Belov N.A. Fazovyy sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminiyevykh splavov. [Phase composition of industrial and advanced aluminum alloys]. Moscow: MISiS; 2010. 511 p. (In Russian).
4. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001; 1(4): 199–218.
5. Elektronno-ionno-plazmennaya modifikatsiya poverkhnosti tsvetnykh metallov i splavov [Electron-ion-plasma modification of the surface of non-ferrous metals and alloys] / pod obshch. red. N.N. Kovalya i YU.F. Ivanova. Tomsk: Izd-vo NTL; 2016. 312 p. (In Russian).
6. Belov N. A., Savchenko S.V., Khvan A.V. Fazovyy sostav i struktura siluminov [Phase composition and structure of silumins]. Moscow: MISIS; 2008. 282 p. (in Russian).

ПАРАМАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС В ОБЛУЧЕННЫХ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ CVD АЛМАЗАХ

Н.А. Поклонский[1)], А.А. Хомич[2)], Н.М. Лапчук[1)], О.Н. Поклонская[1)], С.А. Вырко[1)], А.Н. Деревяго[1)], А.В. Хомич[2)], Р.А. Хмельницкий[3)], В.Г. Ральченко[4)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[2)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*
[3)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия*
[4)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия*
poklonski@bsu.by, antares-610@yandex.ru, lapchuk@bsu.by, olga.poklonskaya@tut.by, vyrkosergey@tut.by, deralexn@list.ru, alex-khomich@mail.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, vg_ralchenko@mail.ru

В спектрах электронного спинового резонанса (ЭСР) облученных быстрыми нейтронами и отожженных в вакууме при 1080 и 1250 °C поликристаллических CVD (chemical vapor deposition) алмазов наблюдалось проявление парамагнитного гистерезиса, свидетельствующее об упорядочении скоплений нескомпенсированных электронных спинов. Эффект объяснен формированием локальных скоплений водородсодержащих парамагнитных центров в объеме алмазных кристаллитов за счет выбивания нейтронами атомов водорода, находящихся в необлученных CVD алмазах на межкристаллитных границах, в объем кристаллитов. Обнаружено перераспределение интенсивности спектральной линии ЭСР из центра в крылья при увеличении флюенса облучения нейтронами и температуры отжига алмаза. Наличие суперпарамагнетизма в облученных нейтронами поликристаллических алмазах открывает новые возможности в поиске полностью углеродных магнитных материалов с температурой Кюри выше комнатной.

Ключевые слова: CVD алмаз; облучение нейтронами; нескомпенсированные электронные спины; электронный спиновый резонанс; суперпарамагнетизм; ИК поглощение света; дефекты; водород.

PARAMAGNETIC HYSTERESIS IN CVD DIAMONDS IRRADIATED WITH REACTOR NEUTRONS

N.A. Poklonski[1)], A.A. Khomich[2)], N.M. Lapchuk[1)], O.N. Poklonskaya[1)], S.A. Vyrko[1)], A.N. Dzeraviaha[1)], A.A. Khomich[2)], R.A. Khmelnitsky[3)], V.G. Ralchenko[4)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia*
[3)]*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia*
[4)]*Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia*
poklonski@bsu.by, antares-610@yandex.ru, lapchuk@bsu.by, olga.poklonskaya@tut.by, vyrkosergey@tut.by, deralexn@list.ru, alex-khomich@mail.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, vg_ralchenko@mail.ru

The paramagnetic hysteresis was observed in the electron spin resonance (ESR) spectra of the polycrystalline CVD (chemical vapor deposition) diamonds irradiated with fast neutrons and annealed in vacuum at 1080 and 1250 °C, which indicate the ordering of uncompensated electron spin agglomerations. The effect is explained by the formation of local agglomeration of hydrogen-containing paramagnetic centers in the bulk of diamond crystallites due to neutrons knocking out hydrogen atoms, which are located at the intercrystalline boundaries in unirradiated CVD diamonds, to the bulk of the crystallites. An anomalous redistribution of the ESR spectral line intensity from the center to the wings was observed with an increase in the neutron fluence and annealing temperature of diamond. The presence of superparamagnetism in irradiated with neutrons polycrystalline diamonds opens up new possibilities in the search for completely carbon magnetic materials with Curie point above the room temperature.

Keywords: CVD diamond; irradiation with neutrons; uncompensated electron spins; electron spin resonance; superparamagnetism; IR absorption; defects; hydrogen.

Введение

Существование углеродных структур, в которых реализуется спонтанное упорядочение нескомпенсированных электронных спинов без внешнего магнитного поля, предсказано более 50 лет назад [1]. Возможность ферромагнитного состояния у полностью углеродных материалов с равными долями sp^3- и sp^2-углерода теоретически предсказана в работе [2]. Экспериментальное обнаружение ферромагнетизма в полимеризованных фуллеренах [3] и графите, облученном протонами [4], стимулировало исследования магнитных свойств алмазов для применения в биомедицине и углеродной спинтронике.

Ранее в спектрах электронного спинового резонанса (ЭСР) природных и CVD алмазов, имплантированных ионами изотопов водорода и отожженных в вакууме при температурах в диапазоне от 1100 до 1250 °C, был обнаружен парамагнитный гистерезис [5, 6], свидетельствующий о формировании скоплений (ассоциатов) нескомпенсированных электронных спинов [7].

Цель работы – изучение облученных быстрыми реакторными нейтронами и отожженных в вакууме поликристаллических CVD алмазных пленок с целью проверки гипотезы об ответственности скоплений водородсодержащих радиационных дефектов за проявление суперпарамагнетизма в алмазах.

Методика эксперимента

Поликристаллические пленки CVD алмаза толщиной более 500 μm были выращены на кремниевой подложке из смеси метана и водорода с использованием СВЧ-системы с плазменным усилением ASTeX-PDS19 (5 kW, 2.45 GHz). Средние размеры кристаллитов алмаза в CVD алмазных пленках составляют 50–70 μm. Свободные пленки CVD-алмаза получены травлением кремниевой подложки, лазерной резкой образцов 5×3×0.48 mm^3, полировкой до оптического качества и облучением в ядерном реакторе ИВВ-2М [8] потоком быстрых нейтронов $\approx 10^{14}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ флюенсами $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$, $2 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{20}$ cm^{-2} при температурах 325 ± 10 K. После облучения образцы отжигались в печи с графитовыми стенками в вакууме 10^{-5} Torr в течение 60 min при каждой фиксированной температуре. Для того чтобы удалить графит, который мог образоваться на внешних поверхностях образцов после термообработки, они травились в растворе $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ при температуре ≈ 180 °C.

Спектры ЭСР регистрировались на спектрометре “RadioPAN SE/X-2543” с резонатором H_{102} в *X*-диапазоне (9.3 GHz) с частотой 100 kHz и амплитудой 0.1 mT модуляции постоянного магнитного поля. Измерения спектров ИК поглощения проводились на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 в диапазоне длин волн 25–1.3 μm.

Результаты и их обсуждение

Спектры ЭСР трех образцов алмаза, облученных нейтронами флюенсами $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ cm^{-2} (образец #1; температура отжига 1100 °C; рис. 1(*a*)) и $\Phi = 2 \cdot 10^{20}$ cm^{-2} [температуры отжига 1080 °C (образец #2) и 1250 °C (образец #3; рис. 1(*b*))] измерялись при комнатной температуре. Указано сканирование магнитного поля в прямом и обратном направлениях (со скоростью 5 mT/min); стандартная скорость регистрации 1 mT/min. Показаны значения ширины линии ЭСР от пика до пика δB_{pp} и сдвиг центра линии δB_{res} в низкополевую область при обратном сканировании магнитной индукции *B*.

Из сопоставления рис. 1(*a*) и (*b*) видно, что имеет место перераспределение интенсивности *Y′* линии ЭСР из центра в крылья при увеличении флюенса нейтронов и температуры отжига. Переход от лоренцевой формы линии (взаимодействие парамагнитных центров с близкими временами релаксации) к суперлоренцевой форме линии (взаимодействие парамагнитных центров с сильно различающимися временами релаксации) впервые отмечен [9] при исследовании ЭСР каменных углей.

Проявление гистерезиса сигнала ЭСР при сканировании магнитного поля в прямом и обратном направлениях в целом совпадало с наблюдавшимся в [5, 6] парамагнитным гистерезисом.

В работе [10] установлено, что в облученных быстрыми реакторными нейтронами поликристал-

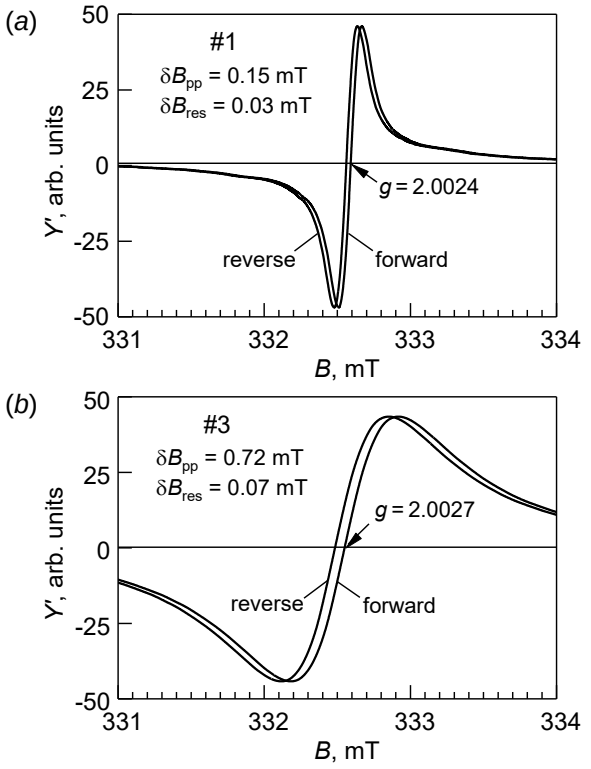


Рис. 1. Сигнал ЭСР образцов #1 (*a*) и #3 (*b*) при прямом и обратном сканировании постоянного магнитного поля *B*

Fig. 1. ESR signal of sample #1 (*a*) and #3 (*b*) at forward and reverse scanning of constant magnetic field *B*

лических CVD алмазах нейтроны выбивают атомы водорода из области межкристаллитных границ в объем кристаллитов. На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки до облучения (*1*) и облученной (*2*) нейтронами флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} после отжига при 1285 °C. Рассчитанная по методике [11] концентрация связанного водорода снизилась с $4.3 \cdot 10^{19}$ до $3.7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, то есть примерно 15% водорода оказались смещены в

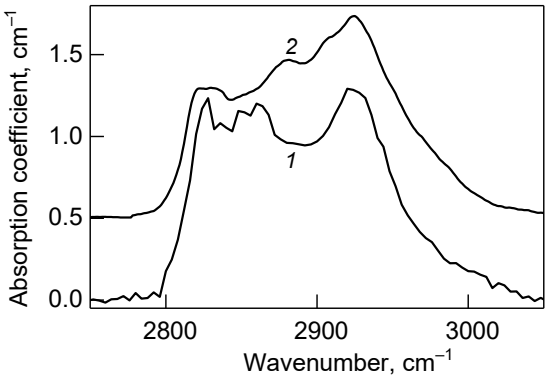


Рис. 2. Спектры ИК поглощения CVD алмаза в области валентных колебаний CH_x-групп: *1* – исходного, *2* – облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} после отжига при 1285 °C в вакууме. (Для наглядности спектр *2* смещен вверх на 0.5 cm^{-1}.)

Fig. 2. IR absorption spectra of CVD diamond in the region of stretching vibrations of the CH_x groups: *1* – virgin and *2* – irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} after annealing at 1285 °C in vacuum. (For clarity, the spectrum *2* is shifted upward by 0.5 cm^{-1}.)

объем кристаллитов, а часть остального водорода изменила свое ближайшее окружение, что отразилось в изменении спектральной формы полосы колебаний CH_x-групп (рис. 2).

Мы считаем, что в результате облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига в CVD алмазах могли сформироваться такие же скопления водородсодержащих парамагнитных центров, которые образовывались в алмазах, имплантированных ионами водорода и дейтерия [5, 6] и являлись ответственными за наблюдавшийся гистерезис сигналов ЭСР. Такая интерпретация результатов экспериментов согласуется с уже имеющимися данными. Так, в [12] в измерениях на SQUID магнитометре у облученных пучками протонов особо чистых CVD алмазов установлено наличие высокотемпературных магнитных свойств. В [13] ферромагнетизм обнаружен в имплантированных азотом нанокристаллических алмазных пленках, содержащих до 1–2 at.% водорода на межкристаллитных границах.

Заключение

Обнаружено, что облучение поликристаллических CVD алмазных пленок большими флюенсами быстрых реакторных нейтронов за счет генерации высокой концентрации собственных дефектов в кристаллитах, а также выбивания атомов водорода из межкристаллитных границ в объем кристаллитов в сочетании с высокотемпературным отжигом в вакууме обеспечивает создание суперпарамагнитных скоплений нескомпенсированных спинов, обусловливающих появление парамагнитного гистерезиса при реверсной регистрации спектра ЭСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф19РМ-054) и РФФИ (грант № 19-52-04008).

Библиографические ссылки

1. McConnell H.M. Ferromagnetism in solid free radicals. *Journal of Chemical Physics* 1963; 39(7): 1910.
2. Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1991; 251: 133–140.
3. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. *Физика и техника полупроводников* 2004; 38(6): 641–664.
4. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R., Semmelhack C., Kopelevich Y., Spemann D. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024429(10pp.).
5. Хомич А.В., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Мунхцэцэг С. Оптические и парамагнитные свойства имплантированных водородом природных алмазов. *Журнал прикладной спектроскопии* 2007; 74(4): 485–490.
6. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Хомич А.А., Дравин В.А. и др. Оптические и парамагнитные свойства поликристаллических CVD-алмазов, имплантированных ионами дейтерия. *Журнал прикладной спектроскопии* 2012; 79(4): 615–624.
7. Поклонская О.Н. Парамагнетизм облученного нейтронами поликристаллического CVD-алмаза. *Доклады национальной академии наук Беларуси* 2013; 57(5): 49–54.
8. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
9. Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.В. Особенности ЭПР-спектроскопии системы центров с различными временами релаксации. *Журнал прикладной спектроскопии* 1998; 65(2): 224–229.
10. Khomich A.A., Dzeraviaha A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmelnitsky R.A., Poklonski N.A. et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1135: 012019(6pp.).
11. Erz R., Dötter W., Jung K., Ehrhardt H. Investigation of boron and hydrogen concentrations in *p*-type diamond films by infrared spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 1995; 4(4): 469–472.
12. Makgato T.N., Sideras-Haddad E., Ramos M.A., García-Hernández M., Climent-Font A., Zucchiatti A. et al. Magnetic properties of point defects in proton irradiated diamond. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2016; 413: 76–80.
13. Remes Z., Sun S.-J., Varga M., Chou H., Hsu H.-S., Kromka A. et al. Ferromagnetism appears in nitrogen implanted nanocrystalline diamond films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2015; 394: 477–480.

References

1. McConnell H.M. Ferromagnetism in solid free radicals. *Journal of Chemical Physics.* 1963; 39(7): 1910.
2. Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1991; 251: 133–140.
3. Makarova T.L. Magnetic properties of carbon structures. *Semiconductors*. 2004; 38(6): 615–638.
4. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R., Semmelhack C., Kopelevich Y., Spemann D. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024429(10pp.).
5. Khomich A.V., Poklonskii N.A., Lapchuk N.M., Khmel'nitskii R.A., Dravin V.A., Munkhtsetseg S. Optical and paramagnetic properties of natural diamonds implanted with hydrogen ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2007; 74(4): 537–543.
6. Khomich A.V., Khmelnitsky R.A., Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.A., Dravin V.A. et al. Optical and paramagnetic properties of polycrystalline CVD-diamonds implanted with deuterium ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2012; 79(4): 600–609.
7. Poklonskaya O.N. Paramagnetism of CVD diamonds irradiated with neutrons. *Doklady natsional'noy akademii nauk Belarusi* 2013; 57(5): 49–54. (In Russian).
8. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
9. Stel'makh V.F., Strigutskii L.V. Special features of the EPR spectroscopy of a system of centers with different relaxation times. *Journal of Applied Spectroscopy* 1998; 65(2): 232–237.
10. Khomich A.A., Dzeraviaha A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmelnitsky R.A., Poklonski N.A. et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *Journal of Physics: Conference Series* 2018;1135:012019(6pp.).
11. Erz R., Dötter W., Jung K., Ehrhardt H. Investigation of boron and hydrogen concentrations in *p*-type diamond films by infrared spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 1995; 4(4): 469–472.
12. Makgato T.N., Sideras-Haddad E., Ramos M.A., García-Hernández M., Climent-Font A., Zucchiatti A. et al. Magnetic properties of point defects in proton irradiated diamond. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2016; 413: 76–80.
13. Remes Z., Sun S.-J., Varga M., Chou H., Hsu H.-S., Kromka A. et al. Ferromagnetism appears in nitrogen implanted nanocrystalline diamond films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2015; 394: 477–480.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЦВЕТОКОНТРАСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И. Попечиц
Белорусский государственный университет,
Институт прикладных физических проблем имени Севченко,
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, papechyts@bsu.by

Исследовано влияние добавок солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы органических красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных рентгеновским излучением растворов. Показано, что скорость необратимой радиационной деструкции красителей в жидких и твердых трехкомпонентных растворах под действием рентгеновского излучения, в основном, возрастает при добавлении в трехкомпонентные растворы солей азотной кислоты, причем, как правило, по-разному для каждого из красителей, входящих в раствор. Следовательно, добавлением в растворы солей азотной кислоты можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, и, таким образом, повысить чувствительность трехкомпонентных растворов к воздействию ионизирующих излучений, что важно при применении трехкомпонентных растворов красителей в качестве детекторов ионизирующих излучений.

Ключевые слова: трехкомпонентный раствор красителей; спектр поглощения раствора; соли азотной кислоты; рентгеновское излучение; радиолиз растворителя; радиационная деструкция красителя; детектор ионизирующего излучения.

INFLUENCE OF ADDITIVES OF NITRIC ACID SALTS ON SPECTRAL AND COLOR-CONTRAST CHARACTERISTICS DETECTORS OF IONIZING RADIATION BASED ON THREE-COMPONENT DYES SOLUTIONS

Vladimir Popechits
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, papechyts@bsu.by

The effect of the addition of nitric acid salts in three-component solutions of organic dyes on the spectral and color-contrast characteristics of x-ray irradiated solutions (voltage on the x-ray tube – 20 kV, current – 10 mA) has been studied. The research of chemical resistance of two-component solutions of dyes containing the additive of nitric acid salts showed that it practically did not change with time (the maximum storage time of solutions was 15 days) in contrast to solutions containing additives of nitric acid. It is shown that the rate of irreversible radiation destruction of dyes in liquid and solid three-component solutions under the action of x-ray radiation, mainly increases with the addition in three-component solutions salts of nitric acid due to the presence of anions in the solution, which form oxygen-containing radicals and ion-radicals with high chemical activity during the radiolysis of the solution. The interaction of the latter with dye molecules leads to a violation of the π-electron chain of conjugation of dye molecules and the shift of the absorption bands of these reaction products in the UV region of the spectrum. As a rule, the rate of radiation degradation of dyes increases differently for each of the dyes included in the solution. Consequently, by adding nitric acid salts to three-component solutions of dyes, it is possible to improve the color-contrast characteristics of the irradiated solutions, and, therefore, to increase the sensitivity of the three-component solutions of dyes to the effect of ionizing radiation, which is important when using these dyes solutions as detectors of ionizing radiation.

Keywords: three-component solution of the dyes; the absorption spectrum of the solution; nitric acid salts; x-ray radiation; radiolysis of the solvent; the radiation degradation of the dye; a detector of ionizing radiation.

Введение

Растворы органических красителей в жидких органических и неорганических растворителях, а также в твердых полимерных матрицах обладают интенсивными полосами поглощения в оптической области спектра (видимый диапазон света, ближний инфракрасный и ближний ультрафиолетовый), что указывает на возможность практического применения растворов органических красителей в качестве визуализаторов и детекторов дозы ионизирующих излучений [1, 2].

В ряде работ [3-5] было показано, что двухкомпонентные растворы органических красителей (краситель + растворитель) при облучении рентгеновским или гамма-излучением, как правило, обесцвечиваются, т.е. оптическая плотность растворов уменьшается с увеличением дозы облучения, а многокомпонентные растворы красителей (несколько различных красителей + растворитель) под действием ионизирующих излучений, наряду с уменьшением оптической плотности, изменяют цвет. Изменение цвета многокомпонентного раствора обусловлено тем, что входящие в многокомпонентный раствор красители в большинстве случаев имеют различные скорости радиационной деструкции, и зависит от времени облучения, исходной концентрации раствора, химической природы красителей, физико-химических свойств используемого растворителя, спектрального состава и радиационной дозы ионизирующего излучения.

Это позволяет визуально определить величину радиационной дозы, воздействовавшей на многокомпонентный раствор, используя соответствующую, предварительно построенную, градуировочную цветовую шкалу. Точность такого визуального определения радиационной дозы не превышает 10-15%, но для практических нужд этого бывает достаточно. Спектральными методами (по изменению спектров поглощения облученных растворов) величину радиационной дозы можно определить с точностью примерно 3%, но для этого необходимо использовать спектральное оборудование. Цвет многокомпонентного раствора при увеличении дозы (времени) облучения приближается к цвету раствора наиболее радиационно стойкого красителя.

Первоначальный цвет многокомпонентного раствора можно изменять, изменяя концентрацию каждого из входящих в раствор красителей. Наиболее простым многокомпонентным раствором является трехкомпонентный раствор, содержащий два красителя, имеющих длинноволновые полосы поглощения в разных спектральных областях оптического 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, образующимися в растворе вследствие радиолиза растворителя [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние добавки солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики растворов, содержащих два красителя: один поглощал свет в длинноволновой области видимого диапазона длин волн, другой – в коротковолновой, и растворитель.

Методика эксперимента

Первоначально была исследована химическая стойкость двухкомпонентных водных растворов органических красителей, перспективных для использования в качестве компонентов детекторов ионизирующих излучений. Концентрация растворов красителей составляла $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. К 15 мл водного раствора красителя данной концентрации добавлялось 5 мл водного раствора соли азотной кислоты различной концентрации. Для приготовления окрашенных полимерных пленок, содержащих соли азотной кислоты, использовался поливиниловый спирт. Спектры поглощения жидких и твердых растворов красителей, содержащие добавку соли, записывались через определенные промежутки времени на спектрофотометре PV 1251 "Solar". Точность измерения оптической плотности составляла 3%. Чтобы исключить фотохимическую деструкцию красителей, растворы хранились в полной темноте, при комнатной температуре. Максимальное время хранения растворов составляло 15 суток (360 часов). Проведенные исследования показали, что спектры поглощения растворов красителей, содержащие добавки солей, практически не изменялись со временем в отличие от растворов, содержащих добавки кислот [5].

Для исследования влияния добавок солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных растворов были приготовлены трехкомпонентные водные растворы красителей. Смешивались 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в длинноволновой области видимого спектра (концентрация $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), и 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в коротковолновой области, такой же концентрации. В полученный трехкомпонентный раствор добавлялись 5 мл воды (эти растворы использовались в качестве эталонных) или 5 мл водного раствора соли, соответственно. Облучение рентгеном жидких трехкомпонентных растворов красителей, содержащих и не содержащих добавку соли, проводилось в пластиковых кюветах на рентгеновской установке «ДРОН 2М», при мощности тока, проходящего через рентгеновскую 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. Расстояние от рентгеновской трубки до облучаемых образцов составляло 15 см. Облучение производилось в течение 20 минут. В таких же условиях облучались твердые растворы, но время облучения составляло 40 минут. Затем на спектрофотометре PV 1251 «Solar» записывались спектры поглощения облученных растворов.

Результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения необлученного и облученного трехкомпонентного водного раствора красителей кислотный желтый светопрочный + малахитовый зеленый, содержащего и не содержащего добавку соли NH_4NO_3.

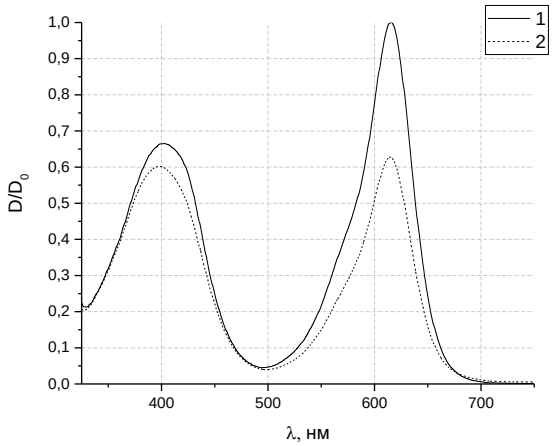


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (D/D_0) водного раствора: кислотный желтый светопрочный (λ_{max} = 395 нм) + малахитовый зеленый (λ_{max} = 620 нм):
1 – до облучения рентгеном; 2 – после облучения рентгеном

Fig. 1. The Normalized spectra of absorption (D/D_0) a water solution: acid yellow светопрочный (λ_{max} = 395 nanometers) + malachite green (λ_{max} = 620 nanometers):
(1) up to an X-ray irradiation; (2) after an X-ray irradiation

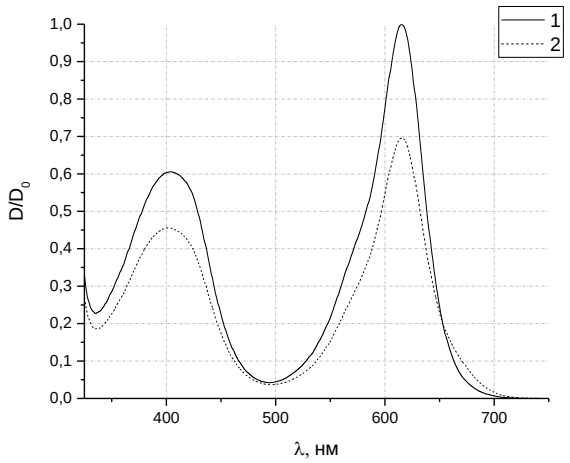


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (D/D_0) водного раствора: кислотный желтый светопрочный (λ_{max} = 395 нм) + малахитовый зеленый (λ_{max} = 620 нм) с добавлением NH_4NO_3: 1 – до облучения рентгеном; 2 – после облучения рентгеном

Fig. 2. The normalized spectra of absorption (D/D_0) a water solution: acid yellow светопрочный (λ_{max} = 395 nanometers) + malachite green (λ_{max} = 620 nanometers) with addition NH_4NO_3: (1) up to an X-ray irradiation; (2) after an X-ray irradiation

Из рис. 1 и 2 видно, что скорость радиационной деструкции красителей в растворе, содержащем добавку соли азотной кислоты, и, следовательно чувствительность раствора к воздействию рентгеновского излучения, возрастает по сравнению с раствором, не содержащим добавку соли. Подобные зависимости наблюдались для других жидких и твердых трехкомпонентных растворов красителей. Это можно объяснить присутствием в растворе анионов (NO_3^-), которые при радиолизе раствора образуют кислородсодержащие радикалы и ион-радикалы, обладающие высокой химической активностью. Взаимодействие этих радикалов с молекулами красителей приводит к нарушению π-электронной цепи сопряжения молекул красителей и смещению полос поглощения образовавшихся продуктов реакции в УФ-область спектра, что способствует уменьшению интенсивности длинноволновой полосы поглощения красителя в облученном растворе в видимой области спектра (концентрация исходных молекул красителей уменьшается).

В некоторых облучаемых рентгеном растворах красителей, содержащих добавку соли азотной кислоты, возрастания скорости радиационной деструкции практически не наблюдалось по сравнению с растворами, не содержащими добавку соли. В растворах, по-видимому, происходят два конкурирующих процесса – радиолиз анионов увеличивает концентрацию кислородсодержащих радикалов и ион-радикалов в растворе (по аналогии с кислотными добавками [4, 5]), а катионы «экранируют» раствор от действия рентгеновских лучей (поглощают их и рассеивают). Однако модифицированные солями азотной кислоты растворы красителей, в отличие от модифицированных кислотными добавками растворов, имеют более высокую химическую стойкость (могут дольше храниться, не обесцвечиваясь). Поэтому общих рекомендаций для модификации детекторов ионизирующих излучений на основе трехкомпонентных растворов красителей добавками солей азотной кислоты дать нельзя, в каждом конкретном случае (для конкретных красителей и для каждой соли) необходимо проводить отдельное исследование.

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что скорость необратимой радиационной деструкции красителей в трехкомпонентных растворах, как правило, возрастает при добавлении в растворы солей азотной 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 солей азотной кислоты можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, что важно при применении трехкомпонентных растворов красителей в качестве детекторов радиационной дозы.

Библиографические ссылки

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. Москва: Химия; 1977. 488 с.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Ленинград: Изд. ЛГУ; 1987. 215 с.
3. Попечиц В.И. Спектрально - люминесцентные характеристики гамма - облученных растворов трикарбоцианиновых красителей. *Вестник БГУ. Серия. 1*. 2002; (3): 33-37.
4. Попечиц В.И. Влияние гамма - облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей. *Журнал прикладной спектроскопии.* 2003; 70 (1): 34-37.
5. Попечиц В.И. Влияние ортофосфорной кислоты на спектральные свойства многокомпонентных растворов красителей – визуализаторов ионизирующих излучений. *Вестник БГУ. Серия 1*. 2016; (1): 75-78.

References

1. Stepanov B.I. Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteley [Introduction to chemistry and technology of organic dyes]. Moscow: Khimiya; 1977. 488 p. (In Russian).
2. Bahshiev N.G. Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu. [Introduction to molecular spectroscopy]. Leningrad: Isd. LGU; 1987. 215 p. (In Russian).
3. Popechits V.I. Spektralno - lyuminestsentnye kharakteristiki gamma - obluchennykh rastvorov trikarbotsianinovykh krasiteley. [Spectral - luminescent characteristics of gamma - irradiated solutions of threecarbocyanine dyes]. *Vestnik BGU. Seriya 1* 2002; (3): 33-37. (In Russian).
4. Popechits V.I. Vliyanie gamma - oblucheniya na spektry poglostcheniya rastvorov kislotnykh krasiteley. [Effect of gamma - irradiation on absorption spectra of acid dye solutions]. Zhurnal prikladnoy spektroskopii 2003; 70 (1): 34-37. (In Russian).
5. Popechits V.I. Vliyanie ortofosfornoy kisloty na spektralnye svoystva mnogokomponentnykh rastvorov krasiteley – vizualizatorov ioniziruyustchikh izlucheniy. [Effect of orthophosphoric acid on spectral properties of multicomponent solutions of dyes – visualizers of ionizing radiation]. *Vestnik BGU. 1 Seriya* 2016; (1): 75-78. (In Russian).

ВОДОРОДНЫЙ ПЕРЕНОС СЛОЕВ КРЕМНИЯ НА САПФИР И КРЕМНИЙ С HIGH-K PEALD НАНОСЛОЯМИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В.П. Попов[1)], В.А. Антонов[1)], А.К. Гутаковский[1)], И.Е. Тысченко[1)], А.В. Мяконьких[2)], К.В. Руденко[2)]
[1)]*ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН,*
пр. Ак. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия, popov@isp.nsc.ru
[2)]*ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский пр. 36, 117218 Москва, Россия, rudenko@ftian.ru*

Перенос тонких слоев кремния имплантированным водородом на диэлектрические или полупроводниковые подложки для создания гетероструктур должен обеспечивать соединение неизоструктурных материалов с различными коэффициентами термического расширения, чтобы можно было проводить отжиг дефектов и технологические операции при повышенных температурах. Исходно аморфные слои диэлектриков, нанесенные на подложки методом плазменностимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС АСО) также содержат водород в концентрации несколько ат.%, который наряду с имплантированным водородом, диффундирующим к границе сращивания, приводит к образованию блистеров и отслаиванию пленки кремния при высокотемпературном отжиге. Предварительной имплантацией ионов с E/M =28 отн.ед. из атмосферы в подложку удалось обеспечить геттерирование и связывание водорода внутри нарушенного имплантацией слоя подложки, что предотвратило формирование водородных блистеров на поверхности при последующих термообработках структур кремний-на-изоляторе (КНИ) и кремний-на-сапфире (КНС) с ультратонкими межслойными слоями high-k диэлектриков. Подвижность носителей заряда в слоях кремния таких гетероструктур, измеренная методом Y-функции в псевдо-МОП транзисторах, лишь незначительно уступает подвижности в объемном кремнии.

Ключевые слова: имплантация; бондинг; скалывание водородом; геттерирование газов**.**

HYDROGEN TRANSFER OF SILICON LAYERS ON SAPPHIRE AND SILICON WITH HIGH-K NANOLAYERS OF PEALD DIELECTRICS

V.P. Popov[1)], V.A. Antonov[1)], A.K. Gutakovskiy[1)], I.E. Tyschenko[1)], A.V. Miakonkhich[2)], K.V. Rudenko[2)]
[1)]*A.V. Rzhanova ISP SB RAS, 13 AK. Lavrentieva Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, popov@isp.nsc.ru*
[2)]*K.A. Valiev FTAIN RAS, 36 Nakhimovsky Ave., 117218 Moscow, Russia, rudenko@ftian.ru*

The transfer of thin layers of silicon by implanted hydrogen ions on dielectric (sapphire, silicon dioxide) or semiconductor (silicon with thin oxide layers) substrates for heterostructures must be able to bond the materials with different coefficients of thermal expansion, to allow annealing of defects and technological operations at elevated temperatures. Initially amorphous dielectric layers deposited on the substrate by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) also contain hydrogen in a concentration of several at.%, which along with the implanted and diffused to the bonding interface leads to the formation of blisters and flaking of the silicon film at high temperature annealing. Pre-implantation of ions with E/M =28 arb. un. from the atmosphere to the substrate with fluence higher than $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} and subsequent thermal treatment at the temperatures higher than 600ºC allows to getter and bind hydrogen atoms in the layer disturbed by implantation inside the substrate, which prevented the formation of hydrogen blisters on the bonding interface during subsequent heat treatment of silicon-on-insulator (SOI) and silicon-on-sapphire (SOS) structures with ultra-thin interlayer stacks of high-k dielectrics. This procedure allows producing SOI heterostructures with ultrathin buried oxide (UTBOX) high-k dielectric layers. The equivalent oxide thickness of buried oxide (BOX) layers relative to the silicon dioxide is below 5 nm for such heterostructures. The measured by the Y-function method mobility of charge carriers in pseudo-MOSFETs on silicon layers of the high-k SOI heterostructures is few times inferior to the mobility in bulk silicon.

Keywords: implantation; bonding; cleavage by hydrogen; gas gettering.

Введение

Водородный перенос тонких слоев кремния на диэлектрические или полупроводниковые подложки перспективен для создания трехмерной, носимой и/или гибкой электроники. Подобная гетероинтеграция должна обеспечивать соединение материалов с несогласованными решетками и минимальными дефектами на гетерогранице, а при различных коэффициентах термического расширения (КТР) обеспечивать пластичность для того, чтобы проводить последующие отжиги дефектов и технологические операции при повышенных температурах. Одним из вариантов может быть применение твердотельного сращивания через промежуточный аморфный слой, обеспечивающий согласование слоев по КТР и минимизацию оборванных связей на гетерограницах за счет пластической вязкости.

Метод плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС АСО) позволяет получать атомарно-гладкие аморфные или нанокристаллические покрытия нанометровых толщин на любых подложках [1,2]. Наибольший интерес в качестве таких слоев представляют диэлектрики на основе диоксида гафния, благодаря их полной совместимости с современной КМОП технологией, а также сегнето- и пьезоэлектрическим свойствам, обеспечивающим новую функциональность электронным приборам на их основе в виде энергонезависимой памяти, нейронных сетей и сенсоров [3-5].

Целью работы являлось исследование свойств структур кремний-на-изоляторе (КНИ) с high-k диэлектриком HfO_2 в качестве межслойного материала, нанесенного методом ПС АСО перед бондингом и водородным переносом на две различные монокристаллические подложки – сапфир и кремний. В первом случае ожидалось обнаружить гетероэпитаксиальную кристаллизацию межслойного диэлектрика на гетерограницах с сапфиром и кремнием с различными ориентациями, а во втором с одинаково ориентированными и более круп-

ными кристаллическими блоками. Первый тип подложки с с-ориентацией (0001) сапфира не согласуется с (001) ориентацией кремния, но обеспечивает большие деформации сжатия до ~0.3% в кремнии после высокотемпературного отжига [6], а второй тип позволяет исследовать кристаллизацию скрытых в объеме кремния нанометровых слоев диоксида гафния при высокотемпературных обработках, что важно для его применения в качестве изолятора в КНИ структурах.

Основная часть

Пластины сапфира диаметром 100 мм с с-ориентацией поверхности, параллельной плоскости решетки (0001), и такие же по размеру пластины кремния n-типа с ориентацией (100) подвергались влажной химической обработке в растворах RCA-1 и RCA-2. Формирование внутреннего гетера в подложках кремния и сапфира осуществлялось имплантацией ионов N_2^+ и CO^+ с E/M =28 отн.ед. из атмосферы при энергии 90 кэВ флюенсом, больше чем $1{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ с последующим отжигом в вакууме при температурах от 600°С и выше.

Непосредственно перед осаждением диэлектриков по процедуре PEALD, поверхность пластин очищалась сначала в растворе H_2O_2/NH_3, а затем в плазме NH_3 при мощности 500 Вт и рабочем давлении 50 мТорр в течение 2 мин. Нанесение стеков PEALD стехиометрических слоев диоксида гафния HfO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 в установке Flex Al (Oxford Instruments) проводили циклами в кислородной плазме. Слои HfO_2 толщиной 6-20 нм были сформированы из прекурсора тетракисэтилметиламиногафния при 300°С. Слои Al_2O_3 толщиной 2-8 нм формировались из прекурсора триметилалюминия при 300°С. После PEALD процедуры меньшая часть пластин кремния использовалась в качестве донорных пластин для имплантации водорода и последующего переноса слоев кремния и high-k диэлектриков на исходные подложки сапфира и кремния по методу Smart Cut, а большая часть служила подложками для переноса только слоя кремния по способу DeleCut с бондингом в вакууме при повышенной температуре 80-350°С [7].

Имплантация ионов H_2^+ с энергией 120 кэВ флюеном $2.5x10^{16}см^{-2}$ проводилась в кремний на установке с электростатическим сканированием пучка ионов током 40-80 мкА. Облученные водородом пластины кремния и подложки с нанесенными слоями PEALD HfO_2, Al_2O_3 суммарной толщиной до 30 нм проходили непосредственно перед бондингом влажную химическую обработку и активацию поверхности в кислородной плазме. Скалывание соединенных пар пластин осуществлялось в атмосфере кислорода при температуре 450°С.

Свойства перенесенных 500 нм слоев кремния и high-k межслойных диэлектриков определялись на всех стадиях с помощью оптических (рамановская спектроскопия и спектральная эллипсометрия), структурных (атомно-слоевая и просвечивающая электронная микроскопии) и электрофизических (CV и IV) измерений на мезаструктурах и псевдо-МОП транзисторах.

После скалывания качество переноса слоев Si, а также стеков HfO_2, Al_2O_3 контролировалось оптически по поверхности КНИ и КНС пластин и в микроскопе Karl Zeiss Axio Imager (рис. 1, 2).

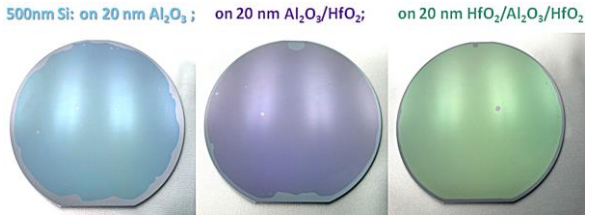


Рис. 1. 4” КНИ пластины с тремя различными стеками high-k диэлектриков встроенного оксида

Fig. 1. 4” SOI wafers with three different high-k UTBOX stacks

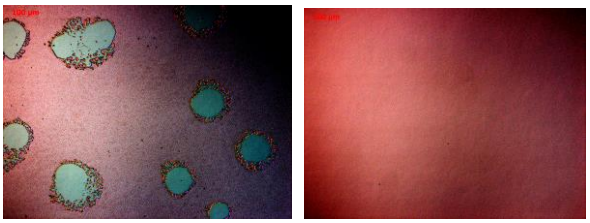


Рис. 2. Оптическая микрофотография поверхности слоя кремния 4” КНИ пластины с high-k стеком встроенного оксида BOX $HfO_2/Al_2O_3/HfO_2$ толщиной 20 нм без геттерирующего слоя (а) и с геттером водорода в подложке (б)

Fig. 2. Optical microimage of the surface of a silicon layer on 4” SOI wafer with a high-k buried oxide (BOX) stack HfO2/Al2O3/HfO2 with 20 nm thickness without a getter layer (a), and with the hydrogen getter in the substrate (b)

Площадь переноса слоя кремния на покрытые диоксидом гафния подложки во всех случаях превышала 95% и была заметно меньше для стеков с верхним слоем оксида алюминия. Основным типом дефектов являлись 5-10 мкм газонаполненные блистеры или отверстия в слое кремния плотностью до 10^2 $см^{-2}$ из-за накопления водорода на границе сращивания и барьерных свойств high-k диэлектриков [8]. Последующие термообработки не приводили к образованию на поверхности новых дефектов в форме блистеров или отверстий.

Высокотемпературный отжиг в интервале 600 – 1100°С в атмосфере аргона или азота проводился после скалывания и химического удаления верхнего нарушенного слоя с водородом толщиной ~50 нм. Поперечные сечения результирующих структур КНС и КНИ после переноса и отжига при 1000°С в течение 1 часа представлены на микроизображениях высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на рис. 3, 4. Для структур кремний-на-сапфире (КНС) кристаллизация межслойного HfO_2 приводит к микрокристаллической структуре из смеси моноклинной M- (*Pmn*) и орторомбической OI- (*$Psa2_1$*) фаз (рис. 3). Ранее на этом же образце в другой области нами также была экспериментальна обнаружена орторомбическая фаза OII- (*$Pmn2_1$*) [9]. Точно такая же фаза наблюдается в high-k КНИ структурах со стеком 10 нм слоев HfO_2 и Al_2O_3 (рис. 4). Микрокристаллическая структура в этом случае содержит в основном OII- орторомбическую фазу, микрокристаллиты которой ориентированы по осям [001] || [1-10] и [3-11] || [1-10] относительно решетки (100) кремния.

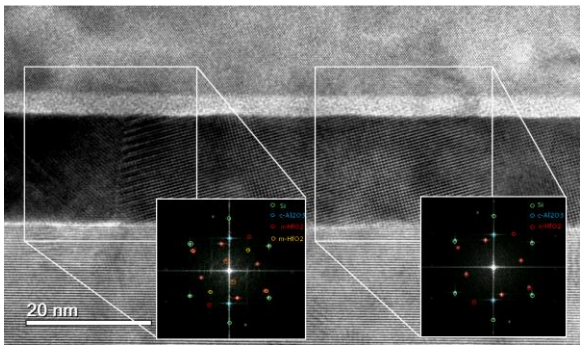


Рис. 3. ВРЭМ микроизображения гетероструктур из кремния, диоксида гафния и сапфира (оксида алюминия): а – для КНС структуры; б – для КНИ структуры со стеком из двух10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2. На вставках FFT карты рефлексов плоскостей решеток кремния (зеленые кружки), диоксида гафния (красные кружки для орторомбической OI (*Psa2₁*) и желтые для моноклинной M (*Pmn*) фаз, соответственно), и сапфира (синие кружки) из выделенных областей внутри белых квадратов

Fig. 3. HREM microimages of heterostructures of silicon hafnium dioxide and sapphire (aluminum oxide): a - for the SOS structure; b – for the SOI structure with a stack of two 10 nm layers Al_2O_3 и HfO_2. On the inserts: the FFT maps of silicon (green circles), hafnium dioxide (red circles for orthorhombic OI (*Psa2₁*) and yellow circles for M (*Pmn*) phases, respectively), and sapphire (blue circles) lattices inside the white squares

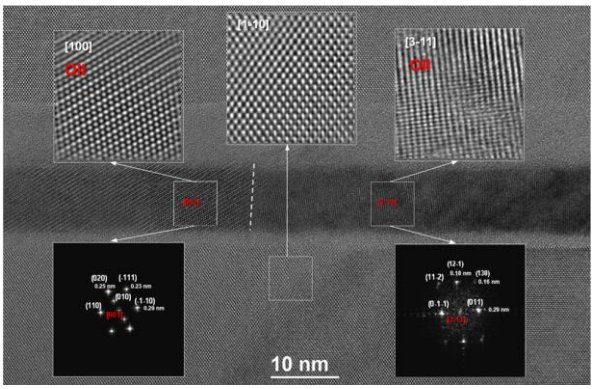


Рис. 4. ВРЭМ микроизображения гетероструктур из кремния, диоксида гафния и сапфира (оксида алюминия): а – для КНС структуры; б – для КНИ структуры со стеком из двух10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2. На вставках FFT карты рефлексов плоскостей решеток кремния, диоксида гафния и сапфира из выделенных областей внутри белых квадратов

Fig. 4. HREM microimages of heterostructures of silicon hafnium dioxide and sapphire (aluminum oxide): a - for the SOS structure; b – for the SOI structure with a stack of two 10 nm layers Al_2O_3 и HfO_2 . On the inserts: the FFT maps of silicon, hafnium dioxide and sapphire lattice plane spots from the selected areas inside the white squares

Анализ FFT карт отражения для кристаллита *Pmn2₁* HfO_2 с осью [3-11], параллельной оси [1-10] слоя и подложки кремния, показывает, что для этих двух решеток полностью совпадают плоскости (130) и (113) соответственно (рис. 4). В свою очередь два кристаллита диоксида гафния с осями [3-11] и [00-1] имеют совпадающие семейства плоскостей (011), что обеспечивает минимум межзеренной энергии между ними. Другой вариант взаимной ориентации представлен на рис. 5.

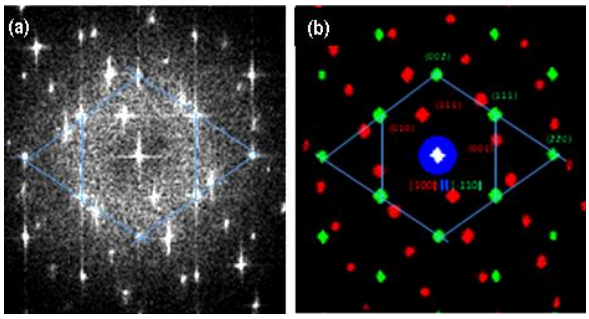


Рис. 5. FFT карта взаимной ориентации решеток кремния, диоксида гафния и нанокристаллического оксида алюминия в КНИ структуре со стеком из двух10 нм слоев Al_2O_3 и HfO_2 и моделированное изображение решеток кремния и диоксида гафния в обратном пространстве. Голубые линии – геометрические места для точек в обратном пространстве, определяющие углы разворота и межплоскостные расстояния второй фазы для согласования с решеткой первой фазы

Fig. 5. FFT map of the relative orientation of the lattices of silicon, hafnium dioxide and nanocrystalline aluminum oxide in the SOI structure with a BOX stack of two 10 nm layers of Al_2O_3 and HfO_2 and the simulated image of arrays of silicon dioxide and hafnium in reciprocal space. Blue lines are geometric places for points in the inverse space that define the turning angles and interplanar distances of the second phase for matching with the lattice of the first phase

Для ориентации оси HfO_2 [001] ‖ [1-10] оси кремния плоскости семейства (111) развернуты таким образом, что они ложатся на прямую линию, соединяющую в обратном пространстве точки плоскостей кремния (002) и (220) (Рис.5). На этой линии также лежит точка плоскости (111) Si вблизи (111) плоскостей HfO_2, определяющая угол разворота решетки диоксида гафния для согласования двух решеток по этим плоскостям на гетерограницах. Диффузное гало на Рис.5а связано с рассеянием электронов на аморфном или нанокристаллическом оксиде алюминия, заметная рекристаллизация которого наблюдалась после отжига при 1100°С. Частичный вклад в диффузное гало дают также межслойные диэлектрики толщиной ~2 нм, состоящие, преимущественно, из оксида кремния согласно данным EDAX (energy dispersion analysis X-ray) спектроскопии. Таким образом, ориентация кристаллитов диоксида гафния в КНИ структура задается при отжиге решеткой кремния. Для КНС структур наблюдалось также упорядочивание решетки HfO_2 относительно решетки сапфира.

Результаты измерения транспортных свойств носителей заряда в high-k КНИ структурах после высокотемпературного отжига представлены на Рис.6,7. Измерения проводились методом псевдо-МОП транзистора, позволяющим определять подвижность электронов и дырок, а также плотность состояний и заряд в скрытом диэлектрике [10]. Измерялись сток затворные характеристики при использовании подложки в качестве затвора. Изолирующие high-k стеки служили подзатворным диэлектриком, а исток-стоковыми контактами – вольфрамовые иглы. На рис. 6 видна ветвь сток-затворной характеристики, связанной с транспортом электронов, тогда как транспорт дырок не наблюдается вплоть до -8 В.

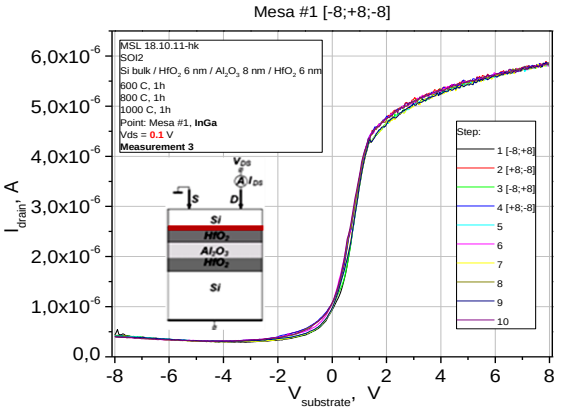


Рис. 6. Сток-затворные характеристики псевдо-МОП транзистора на КНИ структуре с high-k стеком из трех слоев HfO_2, Al_2O_3 и HfO_2 общей толщиной 20 нм после отжига 1000ºС, 1 час. На вставке схема структуры с красной границей сращивания и измерений

Fig. 6. Drain-gate characteristics of a pseudo-MOSFET transistor on a SOI structure with a high-k stack of three layers of HfO2, Al2O3 and HfO2 with a total thickness of 20 nm after the annealing at 1000ºC 1h. On the insert is the schema of the structure with red bonding interface and measurements

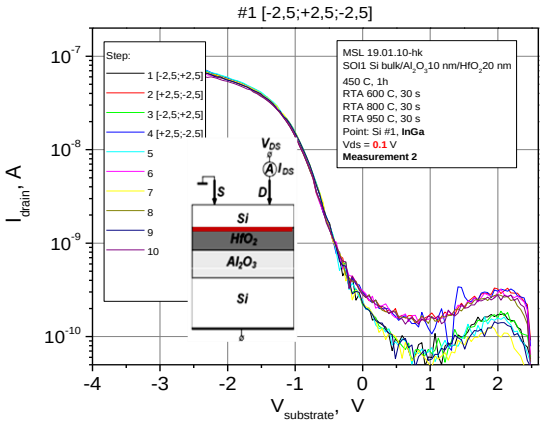


Рис. 7. Сток-затворные характеристики псевдо-МОП транзистора на КНИ структуре с high-k стеком из двух слоев Al_2O_3, HfO_2 общей толщиной 30нм после RTA 1000ºС 30 с. На вставке схема КНИ структуры и измерений

Fig. 7. Drain-gate characteristics of a pseudo-MOSFET transistor on a SOI structure with a high-k stack of two layers of Al2O3 and HfO2 with a total thickness of 30 nm after the RTA at 950ºC 30s. On the insert is the schema of the SOI structure and measurements

Такая асимметрия вольт-амперных характеристик (ВАХ), а также значительные утечки в минимуме проводимости канала псевдо-МОП транзистора обусловлены наличием положительного заряда в скрытом Анализ ВАХ методом Y-функции показал, что величина этого заряда достигает $+3\cdot10^{12}$см$^{-2}$, а эффективная подвижность электронов μ_e не превышает $\mu_e \sim 10$ см$^2\cdot$(В·с)$^{-1}$. Улучшение подвижности до ~50 см$^2\cdot$(В·с)$^{-1}$ и снижение зарядов до $1\cdot10^{10}$см$^{-2}$ обеспечивают быстрые термообработки RTA (рис. 7). Более того, изменение чередования слоев в стеке позволяет управлять величиной и плотностью состояний на гетерограницах структур, что особенно важно для несогласованных решеток [6].

Заключение

Таким образом, в работе удалось предложить эффективный способ создания гетероструктур с несогласованными решетками благодаря использованию промежуточных стеков ALD high-k диэлектриков при прямом сращивании, водородном переносе и быстрых термообработках. Для КНИ и КНС структур с ультратонким слоем BOX важно применение геттерирующих стоков в подложке, а также учет барьерных свойств оксида алюминия, препятствующего диффузии водорода к стоку в подложке.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-42-540008 и № 19-29-03031.

Библиографические ссылки / References

1. Cremers V., Puurunen R.L., and Dendooven Jo. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. Appl. Phys. Rev. 2019; 6.021302_1-43.
2. Chesnokov Yu.M., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V., Vasiliev A.L. Microstructure and electrical properties of thin HfO2 deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *J. Mater. Science* 2018; 53(10): 7214-7223.
3. Yamaguchi T., Zhang T., Omori K., Shimada Y., Kunimune Y., Ide T., et al. Highly Reliable Ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Film with Al Nanoclusters Embedded by Novel Sub-Monolayer Doping Technique. *IEEE Conference: IEEE Intern. Electron Dev. Meeting (IEDM)* 2018.
4. Seo Young-Tak, Lee Myoung-Sun, Kim Chul-Heung et al. Si-Based FET-Type Synaptic Device with Short-Term and Long-Term Plasticity Using High-k Gate-Stack. *IEEE Transact. on Electron Dev.* 2019; 66(2): 917-923.
5. Malsagova K.A., Pleshakova T.O., Kozlov A.F., Shumov I.D., Miakonkikh A.V., Popov V.P., et al. Micro-Raman Spectroscopy for Monitoring of Deposition Quality of High-k Stack Protective Layer onto Nanowire FET Chips for Highly Sensitive miRNA Detection. *Biosensors* 2018; 8(3): 72-81.
6. Popov V.P., Antonov V.A., and Vdovin V.I. Positive Charge in SOS Heterostructures with Interlayer Silicon Oxide. *Semiconductors* 2018; 52(10): 1341-1348.
7. Zhanaev E.D., Dudchenko N.V., Antonov V.A., Popov A.I., Popov V.P. Method of manufacture of silicon-on-sapphire. Patent No. RU 2538352. *Bull. Invent.* 2015; (1). (Rus).
8. Landru D., Allibert F., Daval N., Kononchuk O. UTBOX SOI Substrate with Composite Insulating Layer. *ECS Journ. Solid State Scie. and Technol.* 2013; 2: Q83-Q87.
9. Popov V.P., Antonov V.A., Ilnitskii M.A., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K., Miakonkikh A.V., Rudenko K.V., Lukichev V.F. UTBOX SOI Structures with High-k Stacks of Hafnia and Alumina. *Proceedings of Fifth Joint International EuroSOI-ULIS Conference* 2019; 99-100.
10. Cristoloveanu S., Ionica I., Diab A., Liu F. The pseudo-MOSFET: principles and recent trends. *ECS Transactions* 2012;50(5): 249-258.
11. Popov V., Ilnitsky M., Antonov V., Vdovin V., Tyschenko I., Miakonkikh A., Rudenko K. Ferroelectric properties of SOS & SOI pseudo-MOSFETs with HfO_2 interlayers. *Solid Stat. Electron.* 2019. https://doi.org/10.1016/j.sse.2019.03.036

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗОТИРОВАННОМ ФЕРРОВАНАДИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА ИОНОВ УГЛЕРОДА

Г.В. Потемкин[1)], О.К. Лепакова[2)], В.Д. Китлер[2)], А.Е. Лигачев[3)], М.В. Жидков[4)], М.С. Сыртанов[1)]
[1)]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, ep.gvp@yandex.ru*
[2)]*Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, пр. Академический 10/4, 634021 Томск, Россия, lepakova@sibmail.com*
[3)]*Институт общей физики им. А. Н. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 199991 Москва, Россия, carbin@yandex.ru*
[4)]*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы 85, 308015 Белгород, Россия, zhidkov@bsu.edu.ru*

Изучено структурно-фазовое состояние полученного СВС-методом азотированного феррованадия после облучения мощным импульсным ионным пучком углерода с энергией 250 кэВ. Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследованы топография поверхности, фазовый и элементный состав в приповерхностном слое.

Ключевые слова: мощный импульсный ионный пучок; феррованадий; структура; фазовые превращения.

PHASE TRANSFORMATIONS IN NITRIDED FERROVANADIUM UNDER PULSE POWER ION BEAM OF CARBON IONS

G.V. Potemkin[1)], O.K. Lepakova[2)], V.D. Kitler[2)], A.E. Ligachev[3)], M.V. Zhidkov[4)], M.S. Syrtanov[1)]
[1)]*National research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru*
[2)]*Department of Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center SB RAS, 10/4 Akademichesky Ave., 634021 Tomsk, Russia, lepakova@sibmail.com*
[3)]*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova Str., 199991 Moscow, Russia, carbin@yandex.ru*
[4)]*Belgorod state national research University, 85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia, zhidkov@bsu.edu.ru*

The structural-phase state of the nitrided ferrovanadium obtained by the SHS- method after irradiation with a pulse power ion beam (carbon ion, energy ~250 keV) was studied. Methods of x-ray phase analysis and scanning electron microscopy investigated its surface topography, phase and elemental composition in the near-surface layer

Keywords: powerful pulsed ion beam; ferrovanadium; structure; phase transformations.

Введение

Подавляющее число опубликованных к настоящему времени экспериментов по обработке конструкционных материалов потоками заряженных частиц [например, 1-4] было связано с исследованием процессов взаимодействия мощных ионных пучков (МИП) с металлами и сплавами, полученными с помощью традиционной (литье, прокатка, порошковая металлургия) металлургии. Эксперименты по воздействию МИП на материалы, полученные СВС- методами, нам не известны.

Поэтому в настоящей работе представлены результаты исследований воздействия МИП ионов углерода на структурно-фазовое состояние приповерхностного слоя материала, полученного СВС - методом.

Материал и методика

Образцы из феррованадия, полученного СВС-методом, состоят из матрицы ά –Fe железа и зерен VN с аморфизированными границами зерна размером 3-5 мкм [5] (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав образца Fe-VN до обработки МИП

Table 1. The elemental composition of the sample Fe-VN before HPIB treatment

Элемент	Точка 1	Точка 2
N	27.30	16.45
Si	00.91	04.37
V	58.37	30.56
Mn	01.80	04.75
Fe	11.62	43.87
C	-	-

Эксперименты по облучению проводились на ускорителе Темп-4М, работающем в двухимпульсном режиме [6]. Энергия однозарядных ионов E_i = 250 кэВ, длительность импульса излучения на полувысоте τ = 100 нс, частота следования импульсов — 1Гц, количество импульсов - 30 при плотности потока в импульсе N_i ~10^{13} – 10^{15} частиц/см^2. Поток заряженных частиц извлекаемый из комплексной плазмы состоял из атомарных (C^{+12}) и

молекулярно-кластерных частиц с примесью нейтралов C_n и протонов (~ 10%) [6].

Фазовый состав и структура поверхностных слоев облученных образцов исследовались в режиме скользящего пучка (α=3°) дифрактометра Shimadzu XRD 6000 в медном K_α-излучении. Морфологию поверхности и состав модифицированного образца исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 с энергодисперсионной приставкой EDAX с разрешением по поверхности ~1 мкм и толщине анализируемого слоя ~1 мкм.

Результаты и их обсуждение

Объем материала, в котором происходит взаимодействие однородного монохроматического пучка ионов с мишенью, ограничен размерами пучка и эффективным пробегом ионов - R*, если глубина L прогретого за длительность импульса - τ слоя с температуропроводностью $L = (a\cdot\tau)/2 \leq R^*$. Для установки ТЕМП-4М плотность потока ионов Q_i на поверхности мишени площадью s ($см^2$), рассчитанная по формуле $Q_I = (E_i \cdot N_i)/(s\cdot\tau)$ находится в интервале ~ 4 (10^6 - 10^8) $Вт/см^2$. Это значение больше величины критического теплового потока, создаваемого мощным электронным пучком [1, 6] qc ~ 10^6 ($Вт/см^2$) для разрушения материалов за счет плавления и испарения приповерхностного слоя. В поверхностном слое необлученной СВС-мишени отчетливо наблюдаются зерна нестехиометрического нитрида ванадия VN, погруженные в железную матрицу. Практически все примеси феррованадия сосредоточены в α- Fe (рис. 1; таблица 1, точки 1 и 2).

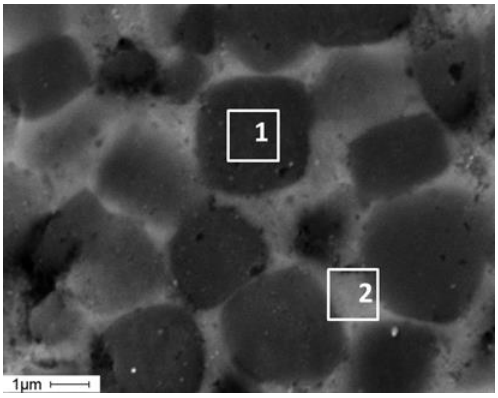


Рис. 1. Структура образца Fe-VN до обработки МИП. Белым цветом выделены области элементного анализа (таблица 1)

Fig. 1. The structure of the Fe-VN sample before HPIB treatment. The areas of elemental analysis are highlighted in white (table 1)

После обработки МИП элементный состав приповерхностных слоев образца изменяется (рис. 2, табл. 2). Данные элементного анализа в пределах разрешения детектора EDAX показывают, что под действием МИП в приповерхностном слое образуются как зоны, содержащие сплав FeV (рис. 3), так и области микроликвации, состоящие из атомов углерода, азота и кислорода (рис. 4). Это говорит о сложном конвективном движении жидкого вещества в слое во время воздействия МИП на азотированный феррованадий.

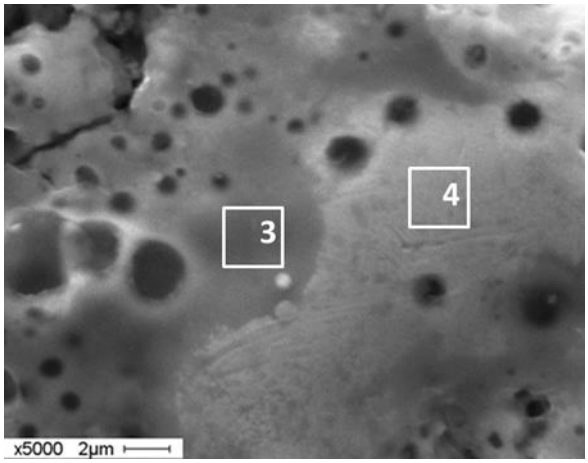


Рис. 2. Структура образца Fe-VN после обработки МИП. Белым цветом выделены области элементного анализа (картирование, таблица 2)

Fig. 2. The structure of the Fe-VN sample after HPIB treatment. The areas of elemental analysis are highlighted in white (table 2)

Таблица 2. Элементный состав образца Fe-VN после обработки МИП (картирование)

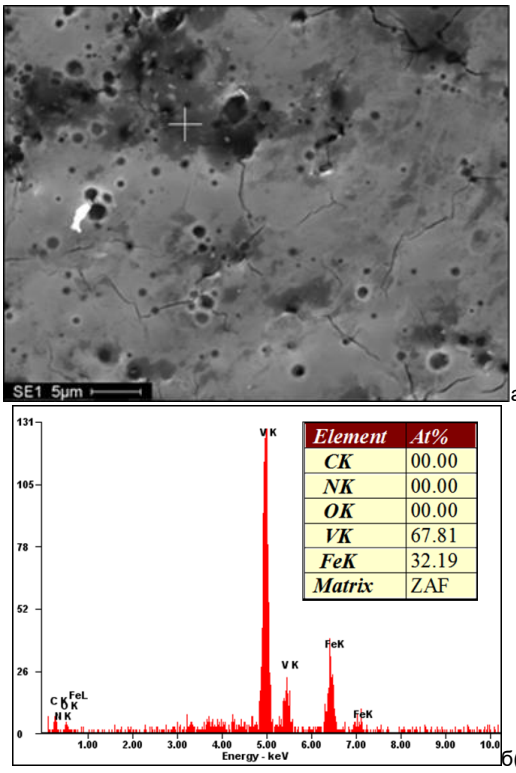
Table 2. The elemental composition of the sample Fe-VN after HPIB treatment

Элемент	Область 3	Область 4
N	09.47	16.79
Si	-	-
V	07.71	13.29
Mn	-	-
Fe	09.42	47.37
C	73.40	22.56

В целом, весь обрабатываемый слой мишени представляет собой открытую систему, которая обменивается с окружающей средой веществом и энергией и способна к самоорганизации.

Образование больших зерен $Fe_{23}C_6$ происходит при внедрении частиц углерода в расплав α-Fe. А рост ячеек FeV и VN в расплаве контролируется диффузией в остывающем слое. Поэтому размеры кристаллитов $Fe_{23}C_6$ велики даже по сравнению с VN и ά-Fe в необлученной мишени. Высокая скорость остывания расплава, которая может достигать ~ 10^9 °C/c способствует диспергированию зерен VN, содержание которого изменяется незначительно, несмотря на унос газообразных VC_n с жидкой пленки на поверхности образца на стенки камеры.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 5) показали наличие двух фаз в образце до обработки МИП: α-Fe с объемноцентрированной кристаллической решеткой и VN с гранецентрированной решеткой. После обработки МИП в азотированном феррованадии образуется карбид железа с тетрагональной кристаллической структурой, объемное содержание которого не превышает 4.6 %. Необходимо отметить, что в результате действия



а(a) б(b)

Рис. 3. Структура и элементный состав образца азотированного феррованадия после воздействия МИП

Fig. 3. Structure and elemental composition of nitrided ferrovanadium sample after HPIB treatment

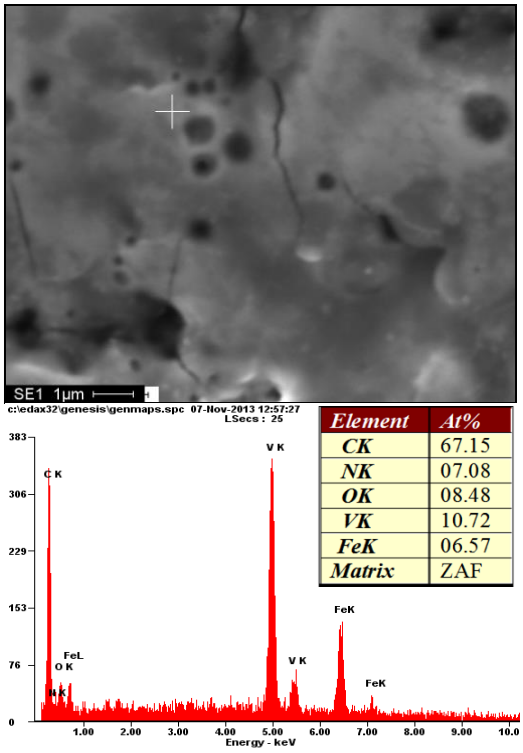
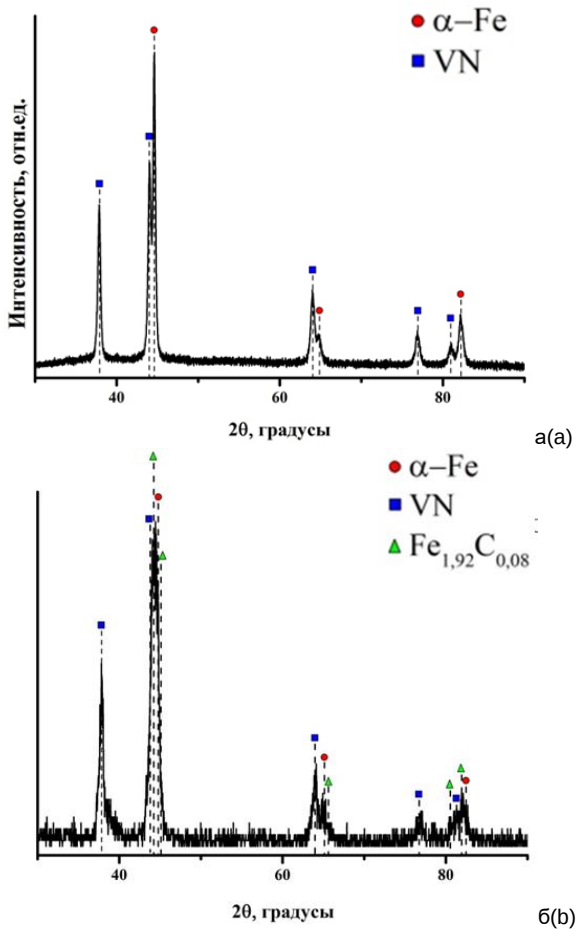


Рис. 4. Структура и элементный состав образца азотированного феррованадия после воздействия МИП

Fig. 4. Structure and elemental composition of nitrided ferrovanadium sample after HPIB treatment



а(a) б(b)

Рис. 5. Дифрактограммы поверхностного слоя Fe-VN до (а) и после (б) обработки

Fig. 5. Diffractograms of the Fe-VN surface layer before (a) and after (b) treatment

МИП на дифрактограммах наблюдается существенное уширение рефлексов фаз: α-Fe и VN, что указывает на увеличение значений микронапряжений в исследуемом материале.

Данные рентгенографического исследования показывают в исходном образце наличие зерен нестехиометрического VN и связки в виде α-Fe, в которой сосредоточена подавляющая часть примесей. Под действием нагрева поверхностного слоя МИП в нем происходит перераспределение примесей как за счет испарения элементов с высоким давлением паров, так и конвективного перемешивания расплава.

Заключение

Воздействие МИП на азотированный СВС феррованадий приводит к устранению из поверхностного слоя элементов с высоким давлением паров, увеличению дисперсности структуры облученного материала и образованию карбида $Fe_{23}C_6$. Обнаружено нарушение трансляционной инвариантности внедренных атомов углерода и перераспределение химических элементов в модифицированном слое с образованием микроликваций, состоящих из рентгеноаморфного углерода и газов.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Г.Е. Ремневу за помощь в проведении экспериментов на ускорителе ТЕМП.

Работа выполнена по программе РАН «Фундаментальные основы импульсной сильноточной эмиссионной электроники».

Библиографические ссылки

1. Погребняк А.Д., Ремнев Г.Е., Чистяков С.А., Лигачев А.Е. Модификация свойств металлов под действием мощных ионных пучков. *Известия вузов, Физика* 1987; (1): 52-65.
2. Яловец А.П. Расчет течений среды при воздействии интенсивных потоков заряженных частиц. *Прикладная механика и техническая физика* 1997; (1):151-166.
3. Потемкин Г.В., Лепакова О.К. Модификация поверхностных свойств высокодисперсного AlB12 мощным пучком ионов углерода. *Физика и химия обработки материалов* 2014; (6): 5-12.
4. Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Zhidkov M.V., Golosov E.V., Potemkin G.V., Remnev G.E. Pulsed ion beam induced changes in a submicrocrystalline structure of the near surface layers of austenite steel. *Inorganic Materials: Applied Research* 2016; 7(3): 325-329.
5. Maksimov Yu.M., Ziatdinov M.Kh., Merzhanov A.G., Raskolenko L.G., Lepakova O.K. Combustion of vanadium-iron alloys in nitrogen. *Combustion, Explosion and Shock Waves* 1984; 20(5): 487-492.
6. Isakov I.F., Kolodii V.N., Opekunov M.S., Matvienko V.M., Pechenkin S.A., Remnev G.E. et al. Sources of high power ion beams for technological applications. *Vacuum* 1991; 42(1/2): 159-162.

References

1. Pogrebnyak A.D., Remnev G.E., Chistyakov S.A., Ligachev A.E. Modifikatsiya svoystv metallov pod deystviem moshchnykh ionnykh puchkov. [Modification of metal properties under the action of high-power ion beams], *Izvestiya vuzov. Fizika* 1987; (1): 52-65. (In Russian)
2. Yalovets A.P. Raschet techeniy sredy pri vozdeystvii intensivnykh potokov zaryazhennykh chastits [Calculation of flows of a medium under the influence of intense flows of charged particles]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika* 1997; (1): 151-166. (In Russian)
3. Potemkin G.V., Lepakova O.K. Modifikatsiya poverkhnostnykh svoystv vysokodispersnogo AlB_{12} moshchnym puchkom ionov ugleroda [Modification of surface properties of highly dispersed AlB_{12} by a powerful beam of carbon ions]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2014; (6): 5-12. (In Russian)
4. Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Zhidkov M.V., Golosov E.V., Potemkin G.V., Remnev G.E. Pulsed ion beam induced changes in a submicrocrystalline structure of the near surface layers of austenite steel. *Inorganic Materials: Applied Research* 2016; 7(3): 325-329.
5. Maksimov Yu.M., Ziatdinov M.Kh., Merzhanov A.G., Raskolenko L.G., Lepakova O.K. Combustion of vanadium-iron alloys in nitrogen. *Combustion, Explosion and Shock Waves* 1984; 20(5): 487-492.
6. Isakov I.F., Kolodii V.N., Opekunov M.S., Matvienko V.M., Pechenkin S.A., Remnev G.E. et al. Sources of high power ion beams for technological applications. *Vacuum* 1991; 42(1/2): 159-162.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДОМ РОР ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ СИЛИЦИДА ПЛАТИНЫ ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ ПЛАТИНА-КРЕМНИЙ

В.А. Солодуха[1)], О.В. Мильчанин[2)], В.А. Пилипенко[1)], И.В. Ушаков[3)], В.А. Горушко[1)]
[1)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, office@bms.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, niipfp@bsu.by*
[3)]*Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, Москва, Россия, ushakoviv@mail.ru*

Проведены исследования структурно-фазовых изменений системы платина-кремний при быстрой термообработке в среде азота в диапазоне температур от 200^{0}C до 550^{0}C с шагом 50 К и времени 7 с. Показана высокая эффективность процесса БТО для формирования термостабильных силицидов платины в системе (наноразмерная пленка (40 нм) Pt)/(Si (111) подложка). В диапазоне температур 200^{0}C≤T≤300^{0}C за 7 с процесса БТО на границе металлической пленки с подложкой происходит наращивание слоя Pt_2Si за счет диффузии атомов Pt в кремний через слой растущего силицида. Температуре T=300^{0}C характерно полное использование пленки Pt за 7 с в процессе силицидообразования однофазной системы Pt_2Si. При 350^{0}C≤T<450^{0}C регистрируется формирование двухфазной системы Pt_2Si→PtSi, начиная от межфазной границы Si/Pt_2Si преимущественно за счет встречной диффузии атомов Si в слой Pt_2Si. Температуре БТО T=450^{0}C соответствует образование термостабильной равновесной структуры PtSi по всей толщине силицида, что на 50-100^{0}C ниже и значительно быстрее, чем при длительной равновесной термообработке.

Ключевые слова: быстрый термический отжиг; силициды платины; структурно-фазовый анализ; диффузионные процессы.

RBS CHARACTERIZATION OF PLATINUM SILICIDE LAYER FORMATION BY RAPID THERMAL PROCESSING OF PLATINUM-SILICON SYSTEM

V.A. Solodukha[1)], O.V. Milchanin[2)], V.A. Pilipenko[1)], I.V. Ushakov[3)], V.A. Gorushko[1)]
[1)]*Open Joint Stock Society "INTEGRAL", 121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, office@bms.by*
[2)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, niipfp@bsu.by*
[3)]*National University of Science and Technology MISIS, 4 Leninsky Ave., Moscow, Russia, ushakoviv@mail.ru*

The paper covers the performed investigations of the structural-phase changes of the system Platinum-Silicon during the rapid thermal treatment (RTT) in the nitrogen medium within the temperature range from 200^{0}C to 550^{0}C with a step of 50 K and the time period of 7 s. There was demonstrated high effectiveness of the RTT process for formation of the thermal stable platinum silicides in the system (nano-dimensional film (40 nm) Pt)/(Si (111) substrate). Within the temperature range of 200^{0}C≤T≤300^{0}C during 7 s of the RTT process on the border of the metallic film with the substrate there takes place growth of the layer Pt_2Si at the expense of the Pt atoms diffusion into silicon through the layer of the growing silicide. It is peculiar for the temperature T=300^{0}C to use completely the film of Pt for 7 s in the process of the silicide formation of the single phase system of Pt_2Si. At 350^{0}C≤T<450^{0}C formation is registered of the double phase system of Pt_2Si→PtSi, starting from the inter-phase boundary of Si/Pt_2Si predominantly at the expense of the oncoming diffusion of Si atoms into the layer of Pt_2Si. The RTT temperature T=450^{0}C marks formation of the thermal stable balanced structure of PtSi along the entire thickness of silicide, which is 50-100^{0}C lower and substantially faster, than during the continuous balanced thermal treatment.

Keywords: rapid thermal processing; platinum silicide; structural-phase analysis; diffusional processes.

Введение

Силициды металлов успешно используются длительное время для создания диодов Шоттки и омических контактов при изготовлении интегральных схем (ИС) и дискретных приборов [1]. В современной КМОП технологии чаще применяют слои $TiSi_2$, $CoSi_2$ и $NiSi_2$. Силициды платины в этой технологии перспективны при формировании самосовмещенных контактов для субмикронной и наноразмерной элементной базы электроники [2]. В последние годы особый интерес вызывает применение PtSi в качестве контактов стока и истока в полевых транзисторах. Сочетание хорошей селективной травимости по отношению к силициду платины непрореагировавшего после термообработки металла делает PtSi подходящим кандидатом для следующего поколения МОП технологий.

В настоящее время имеется множество способов создания тонкопленочных силицидов, среди которых широкое применение нашел метод твердофазного синтеза [1-4], так как он обеспечивает получение стабильных слоев силицидов с оптимальной стехиометрией и, следовательно, минимальным для данного материала сопротивлением

и требует для проведения отжига гораздо меньших температур, чем при прочих методах. Последнее условие важно в случае формирования контактов к ионноимплантированным структурам.

В целом, температура, время и среда термообработки оказывают влияние на фазовый состав, кристаллическую структуру, размер зерна, механические и электрические свойства силицида. Однако длительные равновесные термообработки обладают рядом недостатков, основными из которых являются диффузионное перераспределение примеси в ранее сформированных ионно-легированных слоях и образование развитого микрорельефа на границе раздела силицид-кремний [1-4], избежать которых можно путем уменьшения времени проведения процесса твердофазного синтеза. Это достигается при использовании быстрой термической обработки.

В данной работе проводились исследования структурно-фазовых изменений системы платина-кремний при быстрой термообработке галогеновыми лампами.

Основная часть

Для изучения структурно-фазовых изменений, имеющих место при формировании слоев силицида платины, и анализа морфологии его границы раздела с кремнием методом магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99.95% на установке МРС 603 с криогенной откачкой до давления не хуже $5x10^{-5}$ Па наносились пленки платины толщиной 40 нм на подложки из монокристаллического кремния КЭФ 0.5 ориентации (111). Быстрые термообработки (БТО) проводились на установке Jipelec JetFirst 100 галогеновыми лампами в среде азота в диапазоне температур от 200^{0}C до 550^{0}C с шагом 50 К и времени 7 с. Для сравнения осуществлялось формирование силицида платины при 20 с процессе БТО, а также стандартным методом с применением длительной одностадийной (T=550^{0}C, t=30 мин) и двухстадийной (T=360^{0}C, t=180 мин – первая стадия и T=550^{0}C, t=30 мин – вторая стадия) термообработок в инертной газовой среде. Контроль температуры осуществлялся термопарным методом с точностью ±0.5^{0}C.

Элементный и фазовый состав в тестовых структурах после нанесения платины и термообработок изучался методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 1.4 МэВ на ускорительном комплексе AN-2500 фирмы High Voltage Engineering (Нидерланды). Энергетические спектры рассеянных ионов регистрировались полупроводниковым детектором с разрешением 15 кэВ при угле рассеяния 170^0. Спектры РОР обрабатывались с помощью программного комплекса HEAD-6, созданного в НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ.

Структурно-фазовый анализ изучаемых систем проводился также с использованием рентгеновской дифракции на установке Rigaku Ultima IV (Япония) на линии CuK_α.

Определение влияния температуры БТО на процесс твердофазного синтеза PtSi проводилось путем анализа спектров РОР (рис. 1 и рис. 2) и спектров рентгеновской дифракции после отжига системы пленки Pt-Si при различных температурах (рис. 3). Средняя скорость роста температуры до заданной величины в интервале 200-550^{0}C увеличивалась от 28.6^{0}K/c для T=200^{0}C до 78.6^{0}K/c для температуры отжига 550^{0}C. При достижении требуемой температуры нагрев образца автоматически выключался.

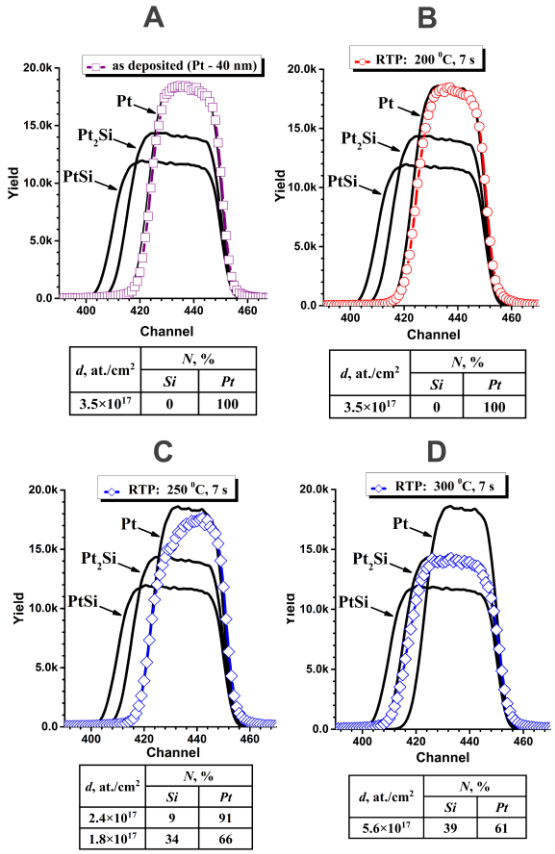
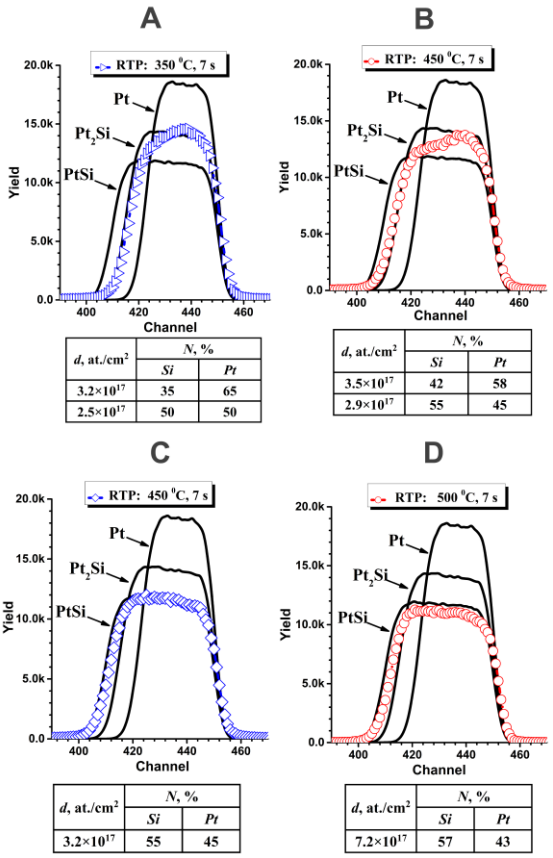


Рис.1. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные РОР спектры от слоя металлизации после нанесения (А) пленки платины на кремний и БТО при температурах: В – 200^{0}C, С – 250^{0}C, D – 300^{0}C

Fig.1. Computed (solid) and experimental RBS spectra from the metallization layers on silicon after deposition of films Pt (A) with the thickness of 40 nm and the subsequent RTP modes. RTP (t = 7 s) temperatures: B – 200^{0}C, C – 250^{0}C, D – 300^{0}C

Для удобства анализа на рис. 1 и рис. 2 представлены совмещенные друг с другом расчетные спектры (сплошные линии) для слоев Pt, $PtSi_2$ и PtSi, а также экспериментальные спектры (обозначенные геометрическими точечными фигурками) для различных режимов изохронной термообработки (7 с). Это позволило проследить все фазовые изменения, происходящие в рассматриваемой системе Pt-Si при БТО.

На основании данного анализа следует, что диффузионное перемешивание платины на границе с кремниевой подложкой начинается уже при температуре 200^{0}C (рис. 1, В), в то время как при длительной термической обработке данный процесс начинается при T=200-220^{0}C и времени ее проведения вплоть до 480 минут [4].



A	d, at./cm²	N, % Si	N, % Pt
	3.2×10¹⁷	35	65
	2.5×10¹⁷	50	50

B	d, at./cm²	N, % Si	N, % Pt
	3.5×10¹⁷	42	58
	2.9×10¹⁷	55	45

C	d, at./cm²	N, % Si	N, % Pt
	3.2×10¹⁷	55	45

D	d, at./cm²	N, % Si	N, % Pt
	7.2×10¹⁷	57	43

Рис.2. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные РОР спектры от слоя металлизации после нанесения пленки платины на кремний и БТО. Температуры БТО: А – 350^{0}С, В – 400^{0}С, С – 450^{0}С, D – 500^{0}С

Fig.2. Computed (solid) and experimental RBS spectra from the metallization layers on silicon after deposition of films Pt and the subsequent RTP modes. RTP (t = 7 s) temperatures: A – 350^{0}C, B – 400^{0}C, C – 450^{0}C, D – 500^{0}C

Повышение температуры БТО до 250^{0}С приводит к частичному использованию пленки Pt для формирования на границе раздела с Si тонкого слоя фазы Pt_2Si (рис. 1, С), в результате чего на кремниевой подложке образуется двухслойная система Pt-Pt_2Si. При этом слой у границы раздела с кремнием содержит 34% Si и 66% Pt. По мере удаления от границы раздела концентрация кремния и платины изменяется, достигая на поверхности величин 9% и 91% соответственно. Данный результат полностью подтверждается рентгеноструктурными исследованиями рассматриваемой системы, которые показывают наличие в данном образце пиков от кристаллических плоскостей, соответствующих фазам как Pt_2Si, так и Pt (рис. 3, В).

Дальнейшее повышение температуры БТО до 300^{0}С обеспечивает полный переход пленки Pt в слой силицида фазы Pt_2Si, который содержит, как показывает расчет, 39% Si и 61% Pt (рис. 1, D). При длительной термической обработке такой переход происходил при температуре 260-280^{0}С и времени 240 минут [4], т.е. при БТО данный процесс идет гораздо быстрее. Столь быстрая диффузия Pt в Si через зарождающуюся фазу Pt_2Si при таких температурах может осуществляться только по ее межзеренному пространству, увеличивая коэффициент диффузии атомов металла по сравнению с диффузией в объеме зерен. Так как размер зерен Pt_2Si при БТО очень мал и составляет около 14 нм (данные просвечивающей электронной микроскопии не приводим), то площадь ее межзеренного пространства очень велика, что и обеспечивает быструю диффузию Pt через слой Pt_2Si к границе раздела с Si и рост ее толщины. При соответствующих кинетических условиях образование такого силицида продолжается пока не израсходуется весь металл.

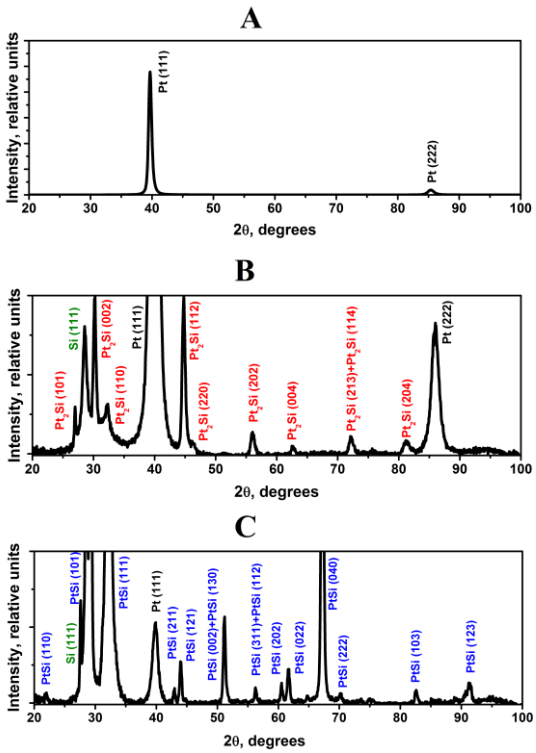


Рис.3. Рентгенограммы слоев Pt на кремнии до (А) и после БТО пленки Pt при температурах: В – 250^{0}С, С – 450^{0}С.

Fig.3. Spectra of the X-ray diffraction from the samples of the systems Pt/Si after deposition of the platinum layers (A) and the subsequent RTP modes. RTP (t = 7s) temperatures: B – 250^{0}C, C – 450^{0}C.

Рост температуры до 350^{0}С приводит к зарождению на границе пленки с подложкой фазы PtSi за счет вступления в реакцию свободных атомов Pt с Si (рис. 2, А). При этом формируется пленка, имеющая двухфазную структуру PtSi-Pt_2Si. На границе раздела с кремнием образуется фаза PtSi, что связано с достаточным количеством атомов Si и Pt для формирования этого силицида, благодаря потоку атомов Si из подложки. В пленке Pt_2Si, расположенной ближе к поверхности системы, атомов кремния остается недостаточно для образования фазы PtSi (35% Si и 65%, Pt, рис. 2, А) из-за достаточно низкого коэффициента диффузии их через растущий слой PtSi.

С повышением температуры до 400^{0}С данная пленка по-прежнему представляет двухфазную систему PtSi-Pt_2Si (рис. 2, В), однако концентрация

атомов кремния в приповерхностном слое увеличивается до 42%, а платины уменьшается до 58%, что способствует увеличению толщины слоя PtSi и уменьшению слоя Pt_2Si.

Нагрев пленки Pt до 450^0C обеспечивает образование однофазной пленки PtSi, имеющей в своем объеме небольшой избыток атомов Si, что связано, по-видимому, с его повышенной диффузией в пленку Pt при данной температуре (рис. 2, C). Так, данная пленка содержит 55% атомов Si и 45% атомов Pt. Этот результат полностью подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, которые свидетельствуют о наличии в данном образце только пиков, соответствующих кристаллическим плоскостям фазы PtSi (рис. 3, C).

Ранее показано [1-3], что кинетика роста слоя Pt_2Si и PtSi следует параболической зависимости от времени, как в случае равновесных, так и быстрых термообработок: $d^2=Dt$, где d – толщина слоя силицида, D – коэффициент диффузии Pt в первом случае и атомов кремния во втором случае, t – время. Коэффициент диффузии описывается уравнением Аррениуса $D=D_0e^{-E_a/kT}$, с параметрами E_a и D_0, где E_a – активационная энергия и D_0 – предэкспоненциальная константа, k – постоянная Больцмана. В литературе, обобщающей результаты экспериментов для системы Pt-Si [2], E_a изменяется в диапазоне 1.2-1.63 эВ для фазы Pt_2Si и 1.45-1.83 эВ для PtSi, а D_0 изменяется от 0.043 до 37 $см^2/с$ для фазы Pt_2Si и 0.63-27 $см^2/с$ для PtSi. Величина D_0, в основном, зависит от наличия и концентрации примесей, среди которых наиболее важной является кислород.

В нашем случае, были получены толщины сформированных силицидных слоев из данных просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения для температур БТО 300°C (формирование фазы Pt_2Si) и 450°C (формирование фазы PtSi), равные 66 и 86нм соответственно. Рассчитанные по формуле $d^2=Dt$ коэффициенты диффузии имели следующие значения: $D(300℃) = 6.41\times10^{-12}$ $см^2/с$ и $D(450℃) = 8.06\times10^{-12}$ $см^2/с$, что хорошо согласуется с данными других экспериментов [2] и говорит об отсутствии существенного количества кислородных атомов в процессе силицидообразования.

Дальнейшее увеличение температуры до 500^0C и 550^0C не приводит к существенным изменениям фазового состава сформированной пленки силицида платины, который практически полностью совпадает с составом, формируемым при 450^0C (рис. 2, C, D). Это означает, что процесс взаимодействия кремния с платиной за счет растворения кремния в объеме пленки силицида полностью завершается при температуре 450^0C.

Сравнительный анализ РОР спектров от моносилицида платины, сформированного с использованием БТО и длительного одностадийного отжига при температуре 550^0C в течение 30 мин или двухстадийного при температуре 350^0C в течение 180 мин + 550^0C в течение 30 мин свидетельствует о том, что они практически идентичны. Это означает, что твердофазный синтез PtSi с применением БТО протекает за гораздо меньшее время (на порядки величины меньшее), чем при длительных равновесных термообработках.

Заключение

Показана высокая эффективность процесса БТО для формирования термостабильных силицидов платины в системе (наноразмерная пленка (40 нм) Pt)/(Si (111) подложка) при обработке в атмосфере N_2. В диапазоне температур $200^0C\leq T\leq300^0C$ за 7 с процесса БТО на границе металлической пленки с подложкой происходит наращивание слоя Pt_2Si за счет диффузии атомов Pt в кремний через слой растущего силицида. Температуре $T=300^0C$ характерно полное использование пленки Pt за 7 с в процессе силицидообразования однофазной системы Pt_2Si. При $350^0C\leq T<450^0C$ регистрируется формирование двухфазной системы $Pt_2Si\rightarrow$ PtSi, начиная от межфазной границы Si/Pt_2Si преимущественно за счет встречной диффузии атомов Si в слой Pt_2Si. Температуре БТО $T=450^0C$ соответствует образование термостабильной равновесной структуры PtSi по всей толщине силицида, что на $50\text{-}100^0C$ ниже и значительно быстрее, чем при длительной равновесной термообработке.

Библиографические ссылки

1. Murarka S.P. Silicides for VLSI applications. New York: Academic Press; 1983.
2. Faber E.J., Wolters R.A.M., Schmitz J. On the kinetics of platinum silicide formation. *Appl. Phys. Lett.* 2011;98(8):082102-082104.
3. Солодуха В.А., Турцевич А.С., Соловьев Я.А., Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б. и др. Формирование барьеров Шоттки на основе никель-платинового силицидного сплава. *Микроэлектроника* 2014; 43(1): 9-16.
4. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б., Солодуха В.А., Соловьев Я.А., Турцевич А.С. Низкотемпературный метод формирования контактного слоя силицида платины для силовых диодов Шоттки. *Доклады НАН Беларуси* 2013; 53(2): 38-42.

References

1. Murarka S.P. Silicides for VLSI applications. New York: Academic Press; 1983.
2. Faber E.J., Wolters R.A.M., Schmitz J. On the kinetics of platinum silicide formation. *Appl. Phys. Lett.* 2011; 98(8): 082102-082104.
3. Soloduha V.A., Turcevich A.S., Solov'ev Ja.A., Komarov F.F., Mil'chanin O.V., Kovaleva T.B. et al. Formirovanie bar'erov Shottki na osnove nikel'-platinovogo silicidnogo splava. [Formation of the Nickel-Platinum Alloy Silicide Schottky Barrier]. *Mikrojelektronika* 2014; 43(1): 9-16. (In Russian).
4. Komarov F.F., Mil'chanin O.V., Kovaleva T.B., Soloduha V.A., Solov'ev Ja.A., Turcevich A.S. Nizkotemperaturnyj metod formirovanija kontaktnogo sloja silicida platiny dlja silovyh diodov Shottki. [Low-temperature method of platinum silicide contact layer formation for power Schottky diodes]. *Doklady NAN Belarusi* 2013; 53(2): 38-42. (In Russian).

КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ФИНИШНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДАМИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, Ю.Х. Ахмадеев
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru

Разработан комбинированный способ финишной обработки поверхности металлических изделий, изготовленных методами аддитивного производства, сочетающий в едином вакуумном цикле предварительное дуговое напыление покрытия и последующую импульсную электронно-пучковую модификацию системы «пленка/подложка». Это позволило уменьшить шероховатость поверхности и провести легирование подложки материалом покрытия, с целью придания ей требуемых механических свойств.

Ключевые слова: импульсный электронный пучок; электронно-пучковая обработка; напыление; Zr покрытие; легирование; аддитивные технологии; выглаживание поверхности.

COMBINED METHOD OF FINISHING SURFACE TREATMENT OF METAL PRODUCTS FABRICATED BY METHODS OF ADDITIVE MANUFACTURING

A.D. Teresov, P.V. Moskvin, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev
Institute of High Current Electronics SB RAS,
2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru

Works on formation on a surface of the samples of Ti64 titanium alloy made by method of additive manufacturing, the film/substrate system with the subsequent mixing by means of a pulse electron beam are carried out. Zirconium film of 2 μm thick was deposited by method of plasma assisted arc in the presence of gas plasma of arc discharge generated by «PINK» plasma generator.

Superficial alloying of a substrate with material of the deposited film and finishing processing of a surface was carried out as a result of pulse melting of the film/substrate system by a high-intensity pulsed electron beam.

Mechanical properties of a surface of the modified samples (roughness, microhardness, structure, wear resistance) made by means of additive technologies and irradiated in selected optimum modes in comparison with initial samples are defined. Mechanical tests of samples on stretching are carried out («Instron», model 3369). Regularities of change of structure and mechanical properties of a surface depending on the mode of processing of samples are revealed.

It is shown that alloying of the samples of Ti64 titanium alloy made by method of additive manufacturing in a single vacuum cycle on «COMPLEX» installation by deposition of a thin film of zirconium and the subsequent liquid-phase mixing by means of pulse electron beam treatment allows considerably to reduce roughness and porosity of a surface layer and to increase its mechanical properties. In the optimum modes of processing the increase in microhardness at ≈ 40% in comparison with initial samples has been received. Values of roughness, tensile strength and wear resistance correspond to initial material.

***Keywords*:** pulsed electron beam; electron-beam processing; arc deposition; Zr coating; doping; additive technologies; surface smoothing.

Введение

В настоящее время для изготовления изделий из металла быстрыми темпами развивается повсеместное применение 3D-принтеров, использующих для сплавления металлического порошка лазерное излучение или электронный пучок [1]. Особенностью данных методов является то, что построение изделия происходит в тонком (50-100 мкм) слое металлического порошка, где отдельные частицы спекаются под действием лазерного или электронно-пучкового воздействия. В результате на границе изделие/порошок образуется пористый слой с большой шероховатостью (до R_a=30 мкм, R_z=150 мкм), обусловленный прилипанием отдельных частиц порошка. В большинстве случаев для дальнейшего использования изделия необходимо провести финишную обработку поверхности материала. Ранее [2] на примере титанового сплава ВТ6 было показано, что наряду с традиционными технологиями финишной обработки поверхности металлических изделий (механическая обработка, химическое, электрохимическое травление), может использоваться импульсная электронно-пучковая полировка.

Целью настоящей работы является разработка комбинированного способа финишной обработки поверхности металлических изделий, изготовленных методами аддитивного производства, сочетающего в едином вакуумном цикле предварительное дуговое напыление покрытия и последующую импульсную электронно-пучковую модификацию системы «пленка/подложка», объединяющую уменьшение шероховатости и легирование поверхности подложки материалом покрытия, с целью придания ей требуемых механических свойств.

Методика эксперимента

Материалом исследования являлись образцы титанового сплава ВТ6 в виде плоских пластин размером 15×15×2 мм, изготовленные методом послойного селективного электронно-пучкового сплавления в вакууме (установка «Arcam A2X»

фирмы Arcam (Швеция) [3]) металлического порошка с размером частиц 40-100 мкм. Кроме того, для механических испытаний на растяжение были вырезаны образцы с узкой частью с параллельными сторонами и прямоугольными концами.

Комплексная обработка поверхности образцов выполнялась в едином вакуумном цикле на установке «КОМПЛЕКС» [4] и включала в себя два основных этапа: осаждение металлической пленки Zr, поверхностное легирование электронным пучком системы «пленка/подложка». Дополнительно варьировалось использование предварительного электронно-пучкового выглаживания поверхности образцов перед напылением пленок и применение финишной обработки после легирования.

Осаждение металлической пленки Zr толщиной 2 мкм, выполнялось методом вакуумного дугового распыления при испарении Zr-катода. Осаждению пленки предшествовал этап очистки подложки в плазме дугового разряда низкого давления. С использованием плазмогенератора «ПИНК» [5] в объеме вакуумной камеры зажигался дуговой разряд с током 20 А при давлении рабочего газа – аргона $7 \cdot 10^{-2}$ Па. На образцы подавалось импульсное отрицательное относительно стенок камеры электрическое смещение амплитудой 900 В, частотой 50 кГц, коэффициентом заполнения 50%. Время обработки составляло 15 минут.

В присутствии плазмы дугового разряда плазмогенератора «ПИНК» с током 20 А производилось вакуумно-дуговое распыление Zr-катода при токе разряда испарителя 80 А и давлении аргона $7 \cdot 10^{-2}$ Па. На образцы подавалось импульсное отрицательное смещение амплитудой 35 В, частотой 50 кГц, коэффициентом заполнения 60%. Скорость осаждения пленки Zr составляла 18 мкм/час.

Поверхностное легирование подложки материалом осажденной пленки, осуществленное в результате импульсного плавления системы «пленка/подложка» высокоинтенсивным импульсным электронным пучком [6] выполнялось при следующих параметрах: давление рабочего газа (Ar) в вакуумной камере – $3 \cdot 10^{-2}$ Па, длительность импульса разряда – 200 мкс, энергия электронов – 15 кэВ, плотность энергии электронного пучка в импульсе – 45 Дж/см^2. Легирование производилось под действием 10-и импульсов с частотой следования 0.3 с$^{-1}$ (режим №1). Этот же режим применялся для предварительного выглаживания и уменьшения пористости поверхностного слоя образцов перед напылением покрытия.

Финишная обработка поверхности образцов импульсным электронным пучком выполнялась при следующих параметрах: давление рабочего газа – $3 \cdot 10^{-2}$ Па, длительность импульса тока плазменного катода – 50 мкс, энергия электронов – 15 кэВ, что соответствовало плотности энергии электронного пучка в импульсе – 20 Дж/см^2. Обработку производили под действием 3-х импульсов с частотой следования 0.3 с$^{-1}$ (режим №2). Ранее проведенные исследования [2] показали, что режим №1 позволяет значительно снизить шероховатость и пористость поверхности исходных образцов сплава ВТ6, изготовленных методом послойного селективного электронно-пучкового сплавления в вакууме, а режим №2 модифицировать механические свойства и выполнить финишную обработку поверхностного слоя.

Экспериментальным путем было выбрано четыре режима модификации поверхности (табл. 1), отличающихся наличием предварительного выглаживания и уменьшения пористости поверхностного слоя (режим №1) и использованием режима финишной обработки (режим №2).

Шероховатость поверхности образцов исследовалась с помощью оптического профилометра МНП-1 (базовая длина 0.8 мм, не менее десяти измерений на образец). Исследование микротвердости поверхности образцов проводили на приборе «ПМТ-3М». Измерение осуществляли не менее чем в десяти точках на разных участках поверхности при нагрузке 0.5 Н.

Табл. 1. Режимы обработки поверхности образцов титанового сплава ВТ6

Tab. 1. Surface treatment modes for samples of titanium alloy VT6

№ образца	Предварительная обработка в режиме №1	Напыление Zr-покрытия	Последующая обработка в режиме №1	Финишная обработка в режиме №2
1	да	да	да	да
2	да	да	да	нет
3	нет	да	да	да
4	нет	да	да	нет

Механические испытания материала на растяжение осуществляли на установке «Instron», модель 3369. Начальная толщина, ширина и длина рабочей части образцов 2 мм, 2 мм и 10 мм, соответственно; скорость испытания 0.2 мм/мин; температура 20 °С. Напыление покрытия и облучение образцов осуществлялось с обеих плоских сторон.

Трибологические свойства образцов изучали при сухом трении по схеме диск-шарик на установке «TRIBOtechnic». Индентором (контртелом) служил шарик диаметром 6 мм из твердого сплава WC-Co. Испытания проводили при комнатной температуре и относительной влажности 50% при следующих условиях: нормальная нагрузка на индентор 3 Н, скорость скольжения 2.5 см/с, диаметр дорожки 4 мм, дистанция, пройденная шариком, 15 м. Объем износа материала определялся после проведения профилометрии образовавшегося трека.

Для исследования структуры поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп SEM-515 «Philips» (U_{max}=30 кВ).

Результаты и их обсуждение

Фотографии поверхности образцов после легирования цирконием, сделанные с помощью сканирующего микроскопа, представлены на рис. 1. Показано, что использование режима финишной обработки поверхности (режим №2) приводит к образованию пластинчатой структуры, напоминающей мартенсит (рис. 1, а, в). Режим легирования по-

верхностного слоя (режим №1) формирует структуру ячеистой кристаллизации с размером ячеек 0.5-1.5 мкм (рис. 1, б, г). Микрорентгеноспектральный анализ поверхности не выявил отличия в элементном составе для всех режимов облучения.

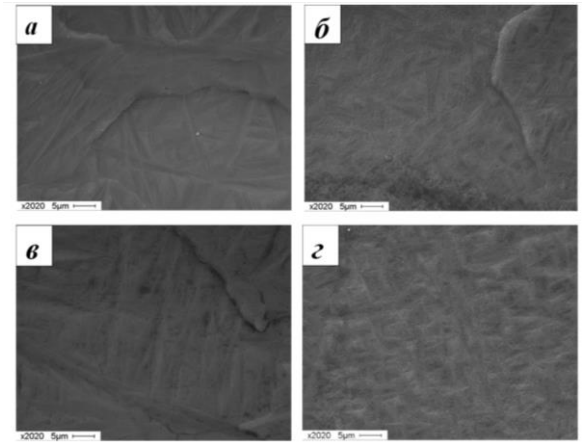


Рис. 2. Структура поверхности титанового сплава ВТ6 легированного цирконием в разных режимах: а – режим №1+№2 с предварительной обработкой; б – режим №1 с предварительной обработкой; в – режим №1+№2 без предварительной обработки; г – режим №1 без предварительной обработки

Fig. 2. The surface structure of the titanium alloy VT6 doped with zirconium in different modes: a - mode No. 1 + No. 2 with pre-treating; b - mode No. 1 with pre-treating; in - mode No. 1 + No. 2 without pre-treating; g - mode number 1 without pre-treating

Исследования шероховатости, микротвердости и трибологических свойств образцов представлены в таблице 2. Оптимальное улучшение механических свойств поверхности образцов ВТ6, легированных цирконием, относительно исходных образцов показали режимы с использованием финишной обработки (№1+№2 с предварительной обработкой, №1+№2 без предварительной обработки). Микротвердость поверхности при этом увеличилась на ≈ 40% относительно исходного материала. Увеличение коэффициента трения на ≈ 24% сопровождается ростом параметра износа на ≈ 43% для образцов без предварительной обработки. Образец с предварительной обработкой показал схожий с исходным результат. Шероховатость поверхности образцов, легированных в оптимальных режимах, оказалась на уровне R_a = 0.8-1.8 мкм, что близко к значениям, полученным на исходных образцах при электронно-пучковом выглаживании.

Результаты испытания легированных образцов на растяжение представлены на рис. 3.

Максимальные значения прочности на разрыв также показали образцы, легированные в режимах №1+№2 (с предварительной обработкой и без нее). Их значения сравнимы с испытаниями исходных образцов без электронно-пучкового воздействия (±7%). Несмотря на разницу в предельной прочности все образцы показали близкие значения пластичности (табл. 3).

Структура поверхности разрушения лучшего и худшего (по пределу прочности) легированных образцов представлена на рис. 4. Фотографии поверхности разрушения демонстрируют наличие полостей и пор в объеме исходного материала, что свидетельствует о недостаточно качественном сплавлении частиц металлического порошка в процессе выращивания образцов.

Табл. 2. Шероховатость, микротвердость и трибологические свойства поверхности образцов ВТ6, легированных цирконием

Tab. 2. Roughness, microhardness and tribological properties of the surface of VT6 specimens doped with zirconium

Режим	HV_{50}	μ	V, 10^{-4} мм^3/Н·м	R_a	R_z
Исходный	306	0.36	4.6	20.2 ±1.5	93.8 ±10
№1+№2	303	0.32	5.2	1 ±0.5	5 ±1.5
№1 без ПО	462	0.46	6.6	2,3 ±0.5	9.6 ±1.5
№1 с ПО	364	0.47	7.7	1,8 ±0.5	11.6 ±1.5
№1+№2 без ПО	437	0.45	6.6	0.8 ±0.5	5.2 ±1.5
№1+№2 с ПО	420	0.44	4.7	1.6 ±0.5	8.1 ±1.5

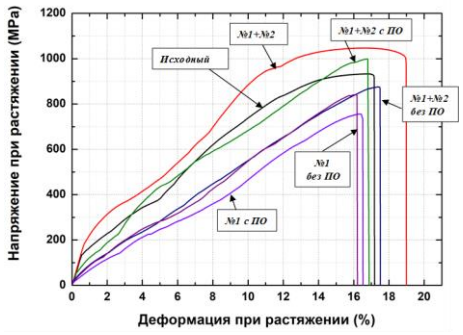


Рис. 3. Результаты испытаний на растяжение образцов титанового сплава ВТ6, легированного цирконием в разных режимах

Fig. 3. The results of tensile testing of samples of titanium alloy VT6 doped with zirconium in different modes

Табл. 3. Испытания на растяжение образцов титанового сплава ВТ6, изготовленных методом аддитивного производства.

Tab. 3. Tensile testing of samples of titanium alloy VT6, produced by the method of additive manufacturing.

Номер режима	Предел прочности на разрыв, МРа	Деформация при растяжении, %
№1+№2 с ПО	999.3	17.3
№1+№2 без ПО	874.5	17.6
№1 с ПО	755.7	16.6
№1 без ПО	840.6	16.2
Исходный	933.2	17.2
№1+№2	1047.2	19

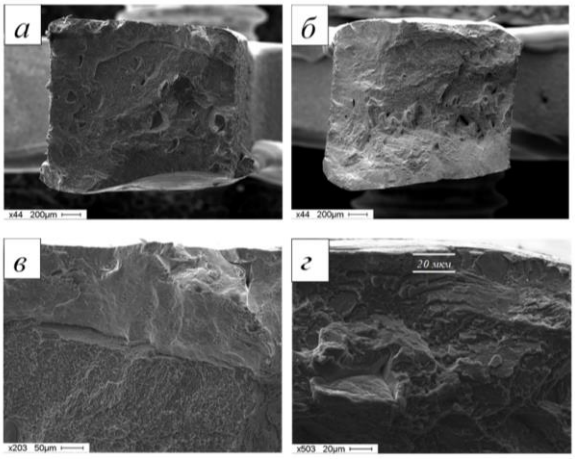


Рис. 4. Фотографии поверхности разрушения образцов титанового сплава ВТ6, легированного цирконием: а,в – режим №1+№2 с предварительной обработкой; б,г – режим №1 с предварительной обработкой

Fig. 4. Images of the surface of samples destruction of titanium alloy VT6 doped with zirconium: a, в - mode No. 1 + No. 2 with pre-treating; b, g - mode No. 1 with pre-treating

Заключение

Таким образом в результате проведенных исследований было показано, что комплексная технология легирования цирконием в одном вакуумном цикле поверхности образцов титанового сплава ВТ6, изготовленных методом аддитивного производства, позволяет осуществлять одновременное выглаживание и модификацию прочностных свойств поверхностного слоя. В оптимальных режимах обработки было получено увеличение микротвердости на ≈ 40% по сравнению с нелегированными образцами. Значения шероховатости, прочности на разрыв и износостойкости при этом соответствуют исходному материалу.

Разработанный способ уменьшения шероховатости (исходная R_a ~ 20 мкм) и улучшения прочностных свойств поверхности материалов и изделий, изготовленных с помощью аддитивных технологий, заключается легировании поверхности другим материалом или композитом путем создания в едином вакуумном цикле системы «пленка/подложка» (толщина пленки 2–4 мкм) и последующем облучении импульсным электронным пучком в режиме выглаживания поверхности (плотность энергии в импульсе > 30 Дж/см^2, длительность импульса 150–200 мкс), а затем в режиме финишной обработки (плотность энергии в импульсе ≤ 20 Дж/см^2, длительность импульса 50–100 мкс). Степень воздействия обоих режимов определяется количеством импульсов, которые подбираются индивидуально для каждого материала. Дополнительно перед нанесением покрытия может использоваться режим предварительный обработки, который соответствует режиму выглаживания.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ №19-48-700021.

Библиографические ссылки

1. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство, Москва: Техносфера; 2016. 656 с.
2. Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н. Структура и свойства сплава ВТ6, полученного методом послойного селективного спекания порошка, *Известия высших учебных заведений. Физика* 2017; 60(8): 93-97.
3. Additive Manufacturing (2018). Режим доступа: http://www.arcam.com/technology/additive-manufacturing/ (дата обращения 05.01.2018).
4. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum* 2017; (143): 464-472.
5. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Лопатин И.В., Ахмадеев Ю.Х., Шугуров В.В., Крысина О.В., Денисов В.В. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов. *Российский химический журнал* 2013; LVII(3-4): 121-133.
6. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. Effect of intensified emission during the generation of a submillisecond low-energy electron beam in a plasma-cathode diode. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009; 37(10): 1890–1896.

References

1. Gibson Ya., Rozen D., Staker B. Tekhnologii addi-tivnogo proizvodstva. Trekhmernaya pechat', byst-roe prototipirovanie i pryamoe tsifrovoe pro-izvodstvo, Moskva: Tekhnosfera; 2016. 656 s. (In Russian).
2. Teresov A.D., Ivanov Yu.F., Petrikova E.A., Koval' N.N. Struktura i svoystva splava VT6, poluchennogo metodom posloynogo selektivnogo spekaniya poroshka. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2017; 60(8): 93-97. (In Russian).
3. Additive Manufacturing (2018). Rezhim dostupa: http://www.arcam.com/technology/additive-manufacturing/ (data obrashcheniya 05.01.2018).
4. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum* 2017; (143): 464-472.
5. Koval' N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.Kh., Shugurov V.V., Krysina O.V., Denisov V.V. Generatsiya nizkotemperaturnoy gazorazryadnoy plazmy v bol'shikh vakuumnykh ob"emakh dlya plazmokhimicheskikh protsessov. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* 2013; LVII(3-4): 121-133. (In Russian).
6. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. Effect of intensified emission dur-ing the generation of a submillisecond low-energy electron beam in a plasma-cathode diode. IEEE Trans. *Plasma Sci.* 2009; 37(10): 1890–1896.

СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ АТОМАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда[1)], А.П. Ласковнев[2)], А.В. Басалай[2)],
В.М. Асташинский[3)], А.М. Кузьмицкий[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by
[2)]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, anna.basalay@mail.ru
[3)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,*
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by

Представлены результаты исследования структуры, элементного и фазового состава, микротвердости и коэффициента трения поверхностных слоев бронзы БрБ2, легированной атомами титана или циркония при воздействии компрессионными плазменными потоками на систему «покрытие легирующего элемента/бронза». Установлено, что воздействие КПП приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 35 мкм, содержащего твердый раствор бериллия в меди Cu(Be), интерметаллиды (Cu_5Zr, Cu_4Ti) и нитриды (TiN, ZrN), объемная доля которых определяется параметрами обработки. Кристаллизация дисперсных интерметаллидов циркония и титана приводит к торможению роста столбчатых кристаллов. Обработка КПП позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя и снизить коэффициент трения по сравнению с исходным образцом.

Ключевые слова: поверхностное легирование; фазовый состав; компрессионные плазменные потоки.

STRUCTURE, ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF BRONZE, ALLOYED BY TITANIUM AND ZIRCONIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Nikolai Cherenda[1)], Alexander Laskovnev[2)], Anna Basalai[2)],
Valiantsin Astashynski[3)], Anton Kuzmitski[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by*
[2)]*The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus,*
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, anna.basalay@mail.ru
[3)]*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

Investigation results of the elemental and structure-phase composition, microhardness and friction coefficient of the bronze (2% of Be) surface layers alloyed by titanium and zirconium atoms under the action of compression plasma flows are presented. Treatment of bronze by compression plasma flows was carried out with the energy absorbed by the surface in the range of 54-74 J/cm^2 per pulse to obtain different concentrations of alloying elements in the surface layer. Nitrogen was used as a plasma forming gas. The number of pulses varied in the range of 3-6 effected the concentration of alloying elements. A number of techniques including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis etc. have been used for characterization of the surface layer. According to the results of X-rays spectral analysis, the concentration of zirconium and titanium varied from 2.5 to 11.4 at % depending on the treatment mode. It was found that compression plasma flows impact on the “titanium-bronze” or “zirconium-bronze” system led to the formation of solid solutions with beryllium based on Cu and intermetallic compounds (Cu_5Zr or Cu_4Ti), as well as nitrides (ZrN or TiN). Crystallization of precipitates of zirconium and titanium intermetallics led to inhibition of columnar crystals growth. The structure and phase composition changes resulted in the improvement of bronze surface layer mechanical properties. In particular, alloying by zirconium atoms allowed to increase the surface layer microhardness 1.5 times and to decrease the friction coefficient 2.5 times. Bronze alloying with titanium atoms under the effect of compression plasma flows provided 2.0 times microhardness increase and 2.0 times friction coefficient decrease.

Keywords: surface alloying; phase composition; compression plasma flows.

Введение

В настоящее время одним из перспективных способов модификации поверхностного слоя материалов является обработка компрессионными плазменными потоками (КПП) [1]. Взаимодействие плазменного потока с поверхностью материала характеризуется протеканием процессов сверхбыстрого нагрева до температуры, превышающей температуру плавления, и охлаждения (до 10^7 К/с), приводящих к изменению структуры поверхностного слоя толщиной порядка нескольких десятков микрометров. Такой метод также эффективно используется для легирования поверхностных слоев материалов путем плавления и жидкофазного перемешивания предварительно нанесенного металлического покрытия и материала подложки, что дает возможность создавать различные сплавы в поверхностных слоях материалов с заданными структурой и свойствами [1].

Особый интерес представляет собой задача, повышения прочностных характеристик сплавов на основе меди [2], в частности, конструкционного сплава БрБ2, в связи с его широким использованием в промышленности. Эта задача часто решается вводом в сплав дополнительных легирующих элементов. Однако данный сплав является дисперсионно-твердеющим, что обуславливает чувствительность его свойств к условиям термической обработки, в том числе при высокоэнергетическом облучении, что требует дополнительного исследования.

В настоящей работе представлены данные исследования изменений структуры, элементного и фазового состава, свойств дисперсионно твердеющего сплава БрБ2 и сплава БрБ2 с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti или Zr), подвергнутые воздействию КПП.

Материал и методика исследований

Объектами исследования являлись образцы бериллиевой бронзы БрБ2 как с предварительно нанесенным металлическим покрытием (Ti или Zr), так и без него. Металлическое покрытие толщиной 2 мкм наносилось методом вакуумно-дугового осаждения на установке ВУ-2МБС, далее полученные системы подвергались воздействию КПП, генерируемыми в атмосфере азота магнитоплазменным компрессором компактной геометрии. Варьируемыми параметрами при воздействии КПП являлись плотность энергии (57-74 Дж/см2) и количество импульсов обработки (3, 6). Выбранные легирующие элементы широко используются для повышения прочности меди и ее сплавов. Морфология поверхности и микроструктура изучались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (растровый электронный микроскоп LEO1455VP) и оптической микроскопии (МИКРО-200). Исследование структуры и фазового состава проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре RIGAKU Ultima IV.

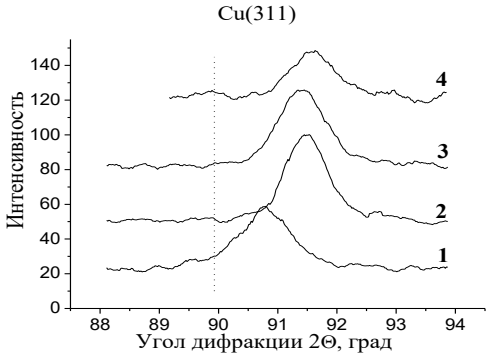
Определение концентрации и характера распределения элементов в поверхностных слоях исследуемых образцов осуществлялось методами энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röentec, сопряженного с растровым электронным микроскопом (РЭМ) LEO1455VP.

Микротвердость поверхностных слоев исследуемых образцов определялась по методике Виккерса на микротвердомере ПМТ-3. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М по схеме «палец-плоскость».

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ исходного образца и образцов бериллиевой бронзы БрБ2, подвергнутых воздействию КПП, показал, что воздействие КПП сопровождается сдвигом линий меди в область больших углов (рис. 1), т.е. происходит увеличение степени пересыщенности твердого раствора Cu(Be). Кроме того, на дифрактограммах всех образцов зафиксирована γ-фаза (BeCu) с ОЦК решеткой, параметр которой меньше, чем у эталона.

Параметр решетки, определенный по центру тяжести линии Cu(311), составил для исходного образца бериллиевой бронзы 0.3589 (±0.0001) нм, после обработки КПП при n=3 – 0.3568 (±0.0001) нм (57 Дж/см^2) и 0.3569 (±0.0001) нм (74 Дж/см^2), после обработки КПП при n=6 – 0.3563 (±0.0001) нм (74 Дж/см^2), в то время, как параметр решетки эталона $a_э$=0.3615 нм. При увеличении плотности энергии параметр решетки изменяется в пределах погрешности; увеличение числа импульсов обработки до n=6 сопровождается снижением параметра решетки, что свидетельствует о большей степени пересыщенности твердого раствора бериллия в меди.



1 – Исходный, 2 – Q=57 Дж/см^2, n=3;
3 – Q=74 Дж/см^2, n=3; 4 – Q=74 Дж/см^2, n=6

Рис. 1. Участки дифрактограмм образцов беррилиевой бронзы до и после обработки КПП

Fig. 1. X ray diffraction patterns of samples of beryllium bronze before and after compression plasma flows treatment.

Легирование бронзы титаном и цирконием сопровождается изменением элементного (табл. 1) и фазового состава (рис. 2) поверхностного слоя глубиной от 15 до 35 мкм.

Табл. 1. Концентрация Ti и Zr в поверхностном слое бронзы после воздействия КПП на исследуемые системы при различных режимах

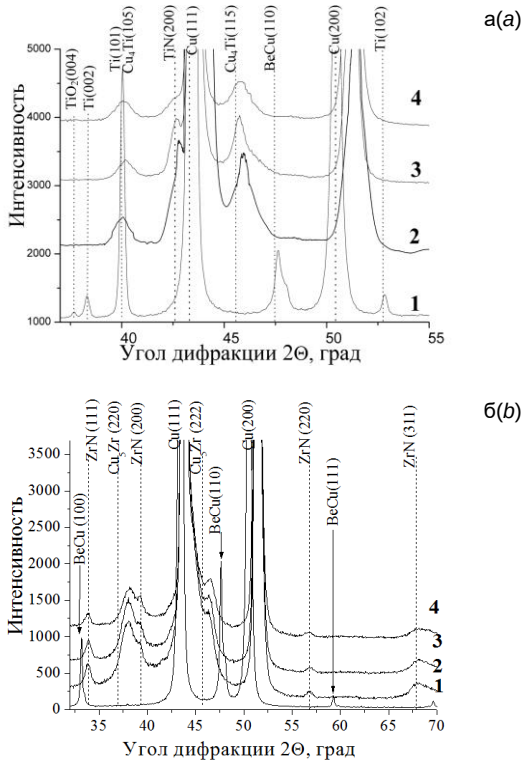
Tab. 1. The concentration of Ti and Zr in the surface layer of bronze after compression plasma flows treatment of investigated systems in different modes

Режим		Концентрация легирующего элемента	
n	Q, Дж/см^2	C_{Ti}, ат. %	C_{Zr}, ат. %
3	57	11.4	7.2
	68	10.0	5.2
	74	9.2	3.6
6	74	2.8	2.5

При увеличении плотности энергии от 57 до 74 Дж/см^2 и числа импульсов обработки КПП от 3 до 6 при воздействии на бронзу БрБ2 с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti или Zr) в легированном слое уменьшается концентрация титана от 11.4 до 2.8 ат. % и циркония от 7.2 до 2.5 ат. %.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что легированные слои содержат твердые

растворы с бериллием на основе Cu и интерметаллиды (Cu_4Ti, Cu_5Zr), а также нитриды (TiN, ZrN), образованные в результате взаимодействия легирующего элемента с атомами плазмообразующего газа (рис. 2). Увеличение плотности энергии и числа импульсов обработки КПП сопровождается снижением объемной доли интерметаллидов и нитридов. Отсутствие дифракционных рефлексов фазы BeCu на дифрактограммах после воздействия КПП может быть связано с формированием твердого раствора на основе Cu с бериллием, а также с формированием, мелкодисперсных преципитатов BeCu, не выявляемых рентгеноструктурным анализом.



1 – Исходный; 2 – Q=57 Дж/см², n=3;
3 – Q=74 Дж/см², n=3; 4 – Q=74 Дж/см², n=6

Рис. 2. Участки дифрактограмм системы Ti/БрБ2 (а), Zr/БрБ2(б) до и после воздействия КПП с различными режимами

Fig. 2. X ray diffraction patterns of the Ti/BrB2 (a), Zr/BrB2 (b) systems before and after compression plasma flows treatment with different modes

Особенностью при легировании титаном бронзы с помощью КПП является формирование интерметаллида Cu_4Ti, поскольку в случае легирования меди титаном основной фазовой составляющей являлся твердый раствор замещения титана в меди [3]. Это позволяет предположить, что в случае легирования бронзы, с учетом ее меньшей теплопроводности и, соответственно, большего времени охлаждения, успевает проходить распад пересыщенного твердого раствора и выделение из него фазы Cu_4Ti.

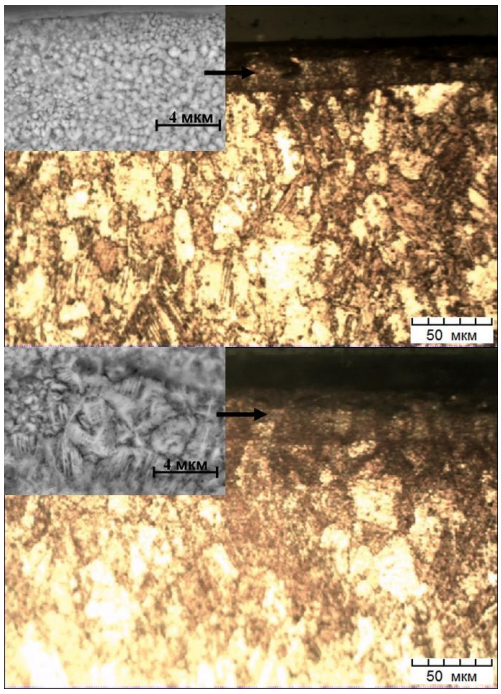
Следует отметить, что в результате высокоскоростной кристаллизации при воздействии КПП на бронзу без покрытия формируется преимущественная ориентация роста кристаллов типа <100>, о чем свидетельствует наибольшее значение полюсной плотности дифракционной линии (200), причем увеличение плотности энергии приводит к увеличению полюсной плотности данной дифракционной линии (табл. 2). Воздействие КПП на системы Zr/БрБ2 и Ti/БрБ2 приводит лишь к незначительному росту полюсной плотности дифракционной линии (220) и (311), что свидетельствует об отсутствии преимущественного направления роста кристаллов и может быть связано с формированием мелкодисперсных частиц интерметадллидов циркония и титана. Так, размер частиц Cu_4Ti в глубине слоя бронзы, легированной титаном под действием КПП (Q=74 Дж/см², n=3), составляет 400 нм (рис. 3). Таким образом, кристаллизация преципитатов интерметаллидов циркония и титана приводит к торможению роста столбчатых кристаллов.

Табл. 2. Полюсные плотности (P_{hkl}) бронзы (БрБ2) и систем Zr/БрБ2 и Ti/БрБ2 до и после обработки КПП с различной плотностью энергии

Tab. 2. Pole density (Phkl) of bronze (BrB2) and Zr/BrB2 and Ti/BrB2 systems before and after compression plasma flows treatment with different energy density

Q, Дж/см²	hkl	P_{hkl}, отн.ед.		
		БрБ2	Zr/рБ2	Ti/рБ2
Исх.	111	3.14	1.49	1.85
	200	0.70	1.68	1.12
	220	0.02	0.13	0.12
	311	0.14	0.69	0.90
14	111	0.05	0.92	2.02
	200	3.19	1.10	0.95
	220	0.05	0.88	0.37
	311	0.71	1.09	0.66
23	111	0.03	1.09	2.12
	200	3.66	0.98	0.88
	220	0.03	0.91	0.45
	311	0.28	1.02	0.55

Формирование мелкодисперсной структуры в результате сверхбыстрой закалки и изменение фазового состава обуславливает увеличение микротвердости поверхностного слоя в 2.3 и уменьшение коэффициента трения в 2.5 раза в случае легирования цирконием, а в случае легирования титаном – увеличение микротвердости и уменьшение коэффициента трения в 2 раза при оптимальном режиме воздействия КПП (n=3, Q=74 Дж/см²). При увеличении числа импульсов обработки КПП до n=6 микротвердость поверхностного слоя увеличивается менее значительно: в 1.8 раза в случае легирования титаном и в 2 раза в случае легирования цирконием, что коррелирует с уменьшением концентрации Ti и Zr в поверхностном слое до 2.8 ат. % и 2.5 ат. %, соответственно, и, как следствие, с уменьшением объемной доли фаз Cu_4Ti, Cu_5Zr, TiN и ZrN.



а(*a*)

б(*b*)

а – Q=74 Дж/см^2, n=3; б – Q=74 Дж/см^2, n=6

Рис. 3. Изображения поперечного сечения системы Ti/БрБ2 после обработки КПП с различными режимами, полученные с помощью оптического микроскопа и с помощью РЭМ (вкладки)

Fig. 3. Images of the cross section of the Ti/BrB2 system after the compression plasma flows treatment, obtained with an optical microscope and scanning electron microscope (tabs)

Заключение

Воздействие на бронзу БрБ2 с предварительно нанесенным металлическим покрытием (Ti или Zr) тремя и шестью импульсами КПП с плотностью энергии 57-74 Дж/см^2 обеспечивает дополнительное легирование поверхностного слоя бронзы атомами соответствующих покрытий, а также атомами азота. Установлено, что при увеличении плотности энергии и числа импульсов обработки снижается концентрация титана от 11,4 (n=3, Q=57 Дж/см^2) до 2,8 ат. % и циркония от 7,2 до 2,5 ат. % (n=6, Q=74 Дж/см^2).

Воздействие КПП на поверхность бериллиевой бронзы БрБ2 приводит к увеличению степени пересыщености твердого раствора Cu(Be) по сравнению с исходным образцом. Обработка КПП систем Zr/БрБ2 и Ti/БрБ2 сопровождается формированием интерметаллидов Cu_5Zr, Cu_4Ti и нитридов ZrN, TiN. Увеличение плотности энергии и числа импульсов обработки КПП ведет к снижению объемной доли интерметаллидных и нитридных фаз. При исследуемых режимах воздействия КПП на бронзу направление типа <100> является преимущественным направлением роста кристаллов твердого раствора меди. Легирование цирконием и титаном в установленном диапазоне концентраций подавляет рост текстуры (100) по сравнению с исходной бронзой после воздействия КПП.

Дополнительное легирование бронзы атомами предварительно нанесенного покрытия металла и атомами плазмообразующего газа под действием КПП (n=3, Q=74 Дж/см^2) позволяет увеличить микротвердость поверхностного слоя в 2.3 раза и снизить коэффициент трения в 2.5 раза в случае легирования цирконием, а в случае легирования титаном – увеличить микротвердость в 2 раза и в 2 раза снизить коэффициент трения.

Библиографические ссылки

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ; 2013. 248 с.
2. Mamedov A.T., Guseinov N.A. Diffusional titanium alloying of the working surfaces of moving parts. *Russian Engineering Research* 2010; 30 (5): 467–469.
3. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В., Углов В.В., Анищик В.М., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Модификация структуры и механических свойств поверхностного слоя меди, легированной атомами титана под действием компрессионных плазменных потоков. *Перспективные материалы* 2013; (12): 56-64.

References

1. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishhik V.M., Astashinskij V.M., Kvasov N.T. Modifikacija materialov kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of materials by the compression plasma flow]. Minsk: BSU; 2013. 248 p. (In Russian).
2. Mamedov A.T., Guseinov N.A. Diffusional titanium alloying of the working surfaces of moving parts. *Russian Engineering Research* 2010; 30 (5): 467–469. (In Russian).
3. Cherenda N.N., Laskovnev A.P., Basalaj A.V., Uglov V.V., Anishhik V.M., Astashinskij V.M., Kuz'mickij A.M. Modifikacija struktury i mehanicheskih svojstv poverhnostnogo sloja medi, legirovannoj atomami titana pod dejstviem kompressionnyh plazmennyh potokov [Modification of the structure and mechanical properties of the surface layer of copper alloyed by titanium atoms under the action of compression plasma flows]. *Perspektivnye materialy* 2013; (12): 56-64. (In Russian).

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОМ СИЛУМИНОВОМ СПЛАВЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В.И. Шиманский[1)], А.Ю. Евдокимов[1)], Н.Н. Черенда[1)], Н.В. Бибик[1)],
В.М. Асташинский[2)], А.М. Кузьмицкий[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru
[2)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белаурси,*
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by

В работе представлены результаты исследования структурно-фазового состояния заэвтектического силуминового сплава, обработанного компрессионными плазменными потоками. В качестве объектов исследования использовались образцы алюминий-кремниевого сплава с содержанием кремния 44.1 ат. %. Воздействие компрессионными плазменными потоками осуществлялось в остаточной атмосфере азота при плотностях поглощенной энергии от 26 до 45 Дж/см^2. В результате экспериментов установлено формирование модифицированного приповерхностного слоя толщиной от 5 до 20 мкм, в котором происходит растворение крупных (несколько десятков мкм) включений кремния и интерметаллидных включений, а также формирование мелкокристаллической структуры.

Ключевые слова: заэвтектический силумин; структура; фазовый состав; компрессионные плазменные потоки; модифицирование**.**

STRUCTURE CHANGES IN HYPEREUTECTIC SILUMIN ALLOY AFTER COMPRESSION PLASMA FLOW IMPACT

Vitali Shymanski[1)], Anton Jevdokimov[1)], Nikolai Cherenda[1)], Natalia Bibik[1)],
Valiantsin Astashynski[2)], Anton Kuzmitski[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru*
[2)]*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of national Academy of Science of Belarus,*
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by

The results of structure and phase composition investigation in hypereutectic silumin alloy treated with compression plasma flow are presented. The research samples were made from aluminum – silicon alloy with silicon concentration 44.1 at. %. The compression plasma flows impact was provided in the residual nitrogen atmosphere at the absorbed energy density changed from 26 to 45 J/cm^2. In the results of the experiments the formation of modified surface layer with a thickness of 5-20 μm was found. In the modified layer the coarse silicon particles as well as intermetallics are dispersed.

Keywords: hypereutectic silumin; structure; phase composition; compression plasma flow; modification.

Введение

Заэвтектические силуминовые сплавы представляют собой алюминий-кремниевые сплавы, содержание кремния в которых превышает 12 вес. % (эвтектическая концентрация), которая обеспечивает повышенную твердость сплава и, как следствие, особую перспективность для использования в машиностроении и приборостроении (например, для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания или миниатюрных подшипников) [1]. Силумины являются дешевыми сплавами, обладающими хорошей коррозионной стойкостью и литейными свойствами, малым удельным весом. Однако повышение в сплаве концентрации кремния сопровождается увеличением газонасыщения материала, что приводит к росту количества и размеров пор, достигающих нескольких десятков микрометров, и, соответственно, к снижению служебных характеристик изделия. Другим существенным недостатком силуминов заэвтектического состава является наличие крупных (сотни микрометров) кристаллов первичного кремния, охрупчивающих материал. В совокупности, указанные недостатки силуминов заэвтектического состава существенным образом сужают сферу его применения в промышленности.

Обработка силуминовых сплавов доэвтектического состава интенсивными импульсными электронными пучками или потоками компрессионной плазмы, как показали предварительно выполненные исследования, позволяет путем многократного плавления поверхностного (толщиной в сотни микрометров) слоя образца, сформировать плотный поверхностный слой, имеющий субмикро- или наноразмерную структуру с повышенной плотностью, обладающую вследствие этого повышенными служебными характеристиками. Дополнительное легирование приповерхностного слоя материала, осуществляемое путем высокоэнергетической обработки системы «металлическое покрытие/(силумин) подложка», предоставляет возможность сформировать в поверхностном слое высокоплотную многофазную и многоэлементную, субмикро- или наноразмерную структуру, упрочненную наноразмерными включениями вторых фаз (силициды, алюминиды, интерметаллиды). Последнее является дополнительным механизмом повышения служебных характеристик материала. Целью настоящей работы являлось изучение структурно-фазового состояния заэвтектического силуминового сплава, обработанного компрессионными плаз-

менными потоками (КПП) с различной плотностью поглощенной энергии.

Основная часть

В качестве объектов исследования использовались образцы заэвтектического силуминового сплава в виде пластин размером 1×1 см и толщиной 5 мм. Образцы обрабатывались потоками компрессионной плазмы, генерируемыми магнитоплазменным компрессором компактной геометрии в остаточной атмосфере азота (давление 400 Па) [2]. Длительность импульса воздействия плазменного потока составляло 100 мкс. Обработка происходила при напряжении на системе конденсаторов 4,0 кВ при изменении расстояния между поверхностью обрабатываемого образца и срезом электродов в магнитоплазменном компрессоре от 14 до 6 см. Это позволило варьировать плотность энергии, поглощаемую образцом заэвтектического силуминового сплава от 26 до 45 Дж/см^2. Воздействие КПП осуществлялось тремя последовательными импульсами, следующими друг за другом с интервалом времени 20 с, что позволяло формировать однородные по структурно-фазовому состоянию приповерхностные слои.

В работе исследовался фазовый состав модифицированных слоев с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (длина волны 0,154178 нм). Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на установке Oxford MaxN, работающего совместно с растровым электронным микроскопом (РЭМ) LEO 1455 VP, с помощью которого также анализировалась микроструктура поперечных шлифов.

Результаты рентгеноструктурного анализа позволили выявить присутствие двух основных фаз в исходном состоянии заэвтектического силуминового слпава: алюминия (параметр решетки 0,404 нм) и кремния (параметр решетки 0,542 нм). Соответствующие табличные значения параметров решетки равны 0.405 нм и 0.543 нм. Помимо этого, в образцах обнаружено присутствие незначительного количества интерметаллидных соединений.

После воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии от 26 до 45 Дж/см^2 (рис. 1) фазовый состав модифицированного слоя сохраняется и параметры решетки алюминия и кремния не изменяются. Это свидетельствует об отсутствии взаимного проникновения атомов кремния и алюминия в кристаллическую решетку друг друга.

Исследование поперечных шлифов заэвтектических силуминовых сплавов позволило обнаружить наличие больших пор размером до 500 мкм (рис. 2). Помимо этого, на изображении микроструктуры присутствуют светлые участки длиной около 100 мкм и толщиной несколько десятком микрометров. Элементный анализ показал, что данные участки содержат преимущественно Fe (0.71 ат. %), Mg (0.54 ат. %), Cu (0.44 ат. %), Ni (0.34 ат. 5), в скобках указаны средние концентрации элементов по всему объему сплава.

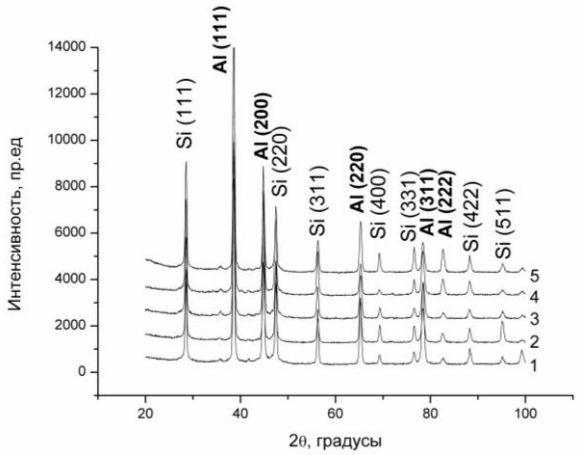


Рис. 1. Рентгенограммы образцов заэвтектического силумина, обработанных КПП при различных плотностях поглощенной энергии

Fig. 1. XRD patterns of the hypereutectic silumin alloys after CPF treatment

Элементный анализ также позволил установить, что среднее содержание кремния в силуминовом сплаве составляет 44.1 ат. %.

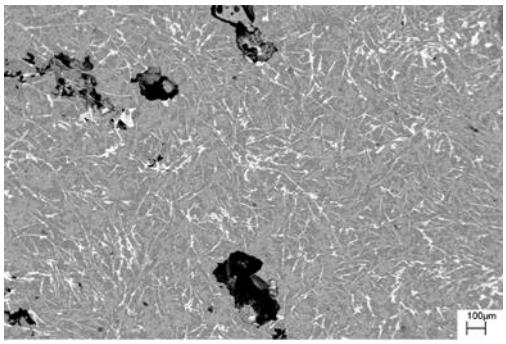


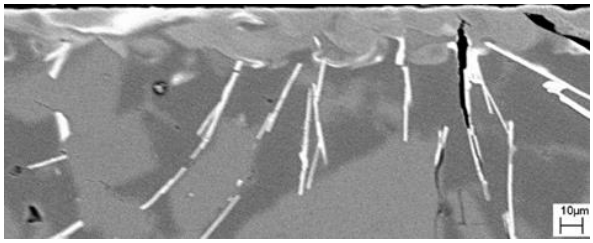
Рис. 2. РЭМ-изображение участка поперечного шлифа заэвтектического силуминового сплава в исходном состоянии

Fig. 2. SEM-image of the as-received hypereutectic alloy

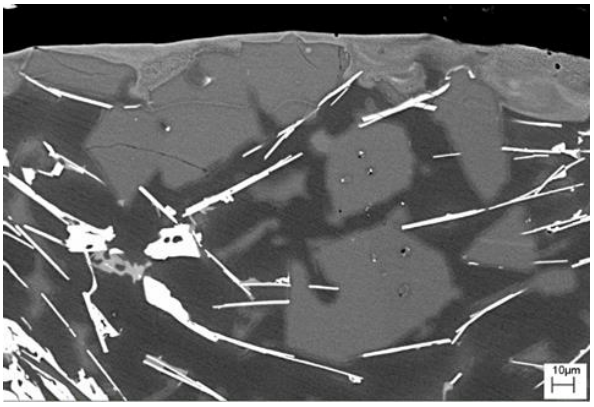
После воздействия КПП с выбранными значениями плотности поглощенной энергии происходит плавление приповерхностного слоя, глубина которого увеличивается с повышением плотности энергии (рис. 3). Так, на РЭМ-изображениях поперечных шлифов заэвтектических сплавов можно заметить приповерхностный слой, в котором произошла гомогенизация элементного состава. Это является результатом жидкофазного перемешивания расплава, обусловленного воздействием плазменного потока. Глубина расплавленного слоя составляет около 5 мкм при плотности поглощенной энергии 26 Дж/см^2 и увеличивается до 20 мкм при плотности поглощенной энергии 45 Дж/см^2. Следует отметить, что глубина расплавленного слоя не остается постоянной по всей площади образца, что особенно явно проявляется при минимальной плотности поглощенной энергии (26 Дж/см^2). Это является результатом существенного отличия температур плавления кремния и алюминия, а также хаотическим распределением кремниевых включений.

В исходном состоянии в сплаве наблюдались достаточно крупные включения кремния, размер которых достигал 100 мкм (светлые области в объеме материала). После плавления плазменным потоком происходит взаимное перемешивание кремния и алюминия, однако система остается двухфазной, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа.

Также на РЭМ-изображениях поперечных шлифов можно заметить наличие переходного контраста между областями кремния и алюминия, которое характерно для приповерхностной области образца. Появление таких областей является результатом граничного плавления кремния и алюминия, где температура плавления соответствует температуре плавления эвтектики, однако не достигает температуры плавления отдельных компонент.



а(a)



б(b)

Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного шлифа заэвтектического силуминового сплава после воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 45 Дж/см^2 (а) и 26 Дж/см^2 (б)

Fig. 3. SEM-image of the hypereutectic silumin alloys after CPF treatment at energy 45 J/cm^2 (a) and 26 J/cm^2 (b)

Также следует обратить внимание на расплавление интерметаллидных включений в модифицированном слое. Ввиду того, что средний состав модифицированного слоя (с учетом металлов) соответствует составу после воздействия КПП, можно сделать вывод о том, что частицы интерметалидов расплавляются, а их компоненты растворяются в сформировавшихся фазах. Однако ввиду сохранения параметров решетки кремния и алюминия до и после воздействия КПП следует ожидать минимального проникновения атомов металлов в кристаллические решетки кремния и алюминия, а их преимущественное распределение по границам зерен.

Детальное изучение микроструктуры модифицированного в результате расплавления приповерхностного слоя показало наличие мелкокристаллической структуры (рис. 4). В структуре обнаруживаются мелкие включения алюминия (темные области) неправильной формы, между которых расположена кремниевая матрица.

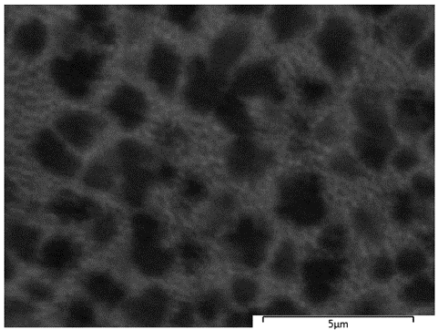


Рис. 4. РЭМ-изображение мелкодисперсной структуры заэвтектического силуминового сплава после воздействия КПП при плотности поглощенной энергии 45 Дж/см^2

Fig. 4. SEM-image of the dispersed structure hypereutectic silumin alloys after CPF treatment at energy 45 J/cm^2

Заключение

Таким образом, в работе проведена модификация приповерхностного слоя заэвтектического силуминового сплава с концентрацией кремния 44,1 ат. % компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии от 26 до 45 Дж/см^2. Установлено формирование модифицированного приповерхностного слоя толщиной от 5 до 20 мкм, в котором происходит растворение крупных (несколько десятков мкм) включений кремния и интерметаллидных включений, а также формирование мелкокристаллической структуры.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т19РМ-091).

Библиографические ссылки / References

1. Cherenda N.N., Uglov V.V., Laskovnev A.P., Gusakova S.V., Astashynski V.M., Kuzmicki A.M. Modification of Al–20%Si hypereutectic alloy structure by compression plasma flow treatment. *High Temperature Material Processes* 2013;17(2–3):91-99.
2. Shymanski V.I., Cherenda N.N., Uglov V.V., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. Structure and phase composition of Nb/Ti system subjected to compression plasma flows impact. *Surface and Coatings Technology* 2015; 278: 183-189.

ФОРМИРОВНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МИШЕНЕЙ ИЗ СПЛАВОВ ВТ4 И ВТ20 ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОБЛУЧЕНИИ ВСЕХ СТОРОН СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

В.А. Шулов[1)], О.А. Быценко[2)], Д.А. Теряев[1)], И.Г. Стешенко[2)],
Ю.А. Перлович[3)], М.Г. Исаенкова[3)], В.А. Фесенко[3)]
[1)]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),*
Волоколамское шоссе 4, 125993 Москва, А-80, ГСП-3, Россия, shulovva@ mail.ru
[2)]*ММП имени В.В. Чернышева,*
Вишневая ул. 7, 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Россия, teryaev a@avia500.ru
[3)]*Московский инженерно-физический институт,*
Каширское шоссе 31, 1115409 Москва, Россия, perlovich@mail.ru

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии одновременного облучения сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) всех сторон мишеней из титановых сплавов ВТ4 и ВТ20 на формирование остаточных напряжений в поверхностных слоях. Эти данные имеют большое практическое значение, поскольку известно, что одностороннее облучение в режиме плавления мишеней из жаропрочных сплавов с последующим их поворотом приводит к образованию остаточных напряжений растяжения за счет механического воздействия обратной необлученной стороны, что снижает прочностные характеристики детали. В этой связи перспективным представляется применить одновременное облучение со всех сторон детали, однако подобные ускорители отсутствуют. Поэтому исследования были выполнены на конусообразных и пирамидоидальных образцах при перпендикулярном воздействии пучка. Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности при одновременном всестороннем воздействии на такие образцы является высокоэффективным инструментом для модифицирования поверхности, обеспечивающим проведение высокоскоростной термообработки (закалки), перекристаллизации материала в поверхностных слоях 15-20 мкм, очистку и выглаживание поверхности с формированием остаточных сжимающих напряжений. Сжимающие напряжения формируются при облучении с различными плотностями энергии от 20 Дж/см^2 до 30 Дж/см^2. Кроме того, при таких режимах облучения на поверхности образцов не происходит образования микродефектов в форме кратеров, т.е.отсутствуют концентраторы напряжений. Вышесказанное должно привести к упрочнению мишеней.

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка; конусообразные и пирамидоидальные образцы; рентгеноструктурный анализ; остаточные напряжения; параметры решетки.

FORMATION OF RESIDUAL STRESSES IN THE SURFACE LAYERS OF VT4 AND VT20 ALLOY TARGETS DURING THE SIMULTANEOUS IRRADIATING OF PART ALL SIZES BY INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

Vyacheslav Shulov[1)], Oksana Bytsenko[2)], Dmitriy Teryaev[1)], Igor Steshenko[2)],
Yuriy Perlovich[3)], Margarita Isaenkova[3)], Vladimir Fesenko[3)]
[1)]*Moscow Aviation Institute (National Research University),*
4 Volokolamskoye shosse, 125993 Moscow, Russia, shulovva@ mail.ru
[2)]*Chernyshev Machine Building Enterprise,*
7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-7, 123362 Moscow, Russia, teryaev_a@avia500.ru
[3)]*National Research Nuclear University MEPhI, 115409 Moscow, Russia, perlovich@mail.ru*

The present paper reviews the experimental results dedicated to the effect of simultaneous irradiating with intense pulsed electron beam of everyone sides of VT4 and VT20 titanium alloys targets on formation of residual stresses into the surface layers. These data have a great practical significance because the simultaneous irradiating with melting regime of targets from refractory alloys with following their turning leads to formation of residual tensile stresses due to mechanical action of non-irradiated opposite side. It leads to decrease strengthening characteristics of parts. It is prospect to use the simultaneous irradiating of part all sizes but such accelerators are absent. Thus the investigations were made with the use of conical and pyramidal sampled at normal action of beam It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is high effective instrument for modification of samples from VT4 and VT20 alloys. It allow to realize high speed heat treatment (hardening), recrystallization of material in the surface layer with thicknesses of 15-20 μm, purification and decrease of roughness of surface. It is possible to form in the surface layer compressive residual stresses with the use of simultaneous irradiating of part all sizes. The latter allows increase the strength of targets.

Keywords: electron beam treatment; compressor blades; X-rays structural analysis; optical metallography; operating properties.

Введение

Разработка высокоинтенсивных технологий для повышения прочностных характеристик наиболее ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД) является одной из важнейших проблем авиационного двигателестроения [1]. Очень часто ком-

прессорные и турбинные лопатки, изготавливаемые из жаропрочных сталей, никелевых и титановых сплавов, являясь наиболее нагруженными компонентами, определяют ресурс эксплуатации всего изделия. Электронно-лучевая обработка может быть отнесена к наиболее прогрессивным методам модификации поверхности различных деталей [2-4]. Использование широкоапертурных электронных пучков позволяет осуществлять модифицирование химического и фазового состава в тонких поверхностных слоях, а также изменять морфологию поверхности и структуру приповерхностных областей [2-4], однако одностороннее облучение приводит к формированию остаточных растягивающих напряжений, особенно при высоких плотностях энергии, когда реализуется плавление материала в поверхностных слоях.

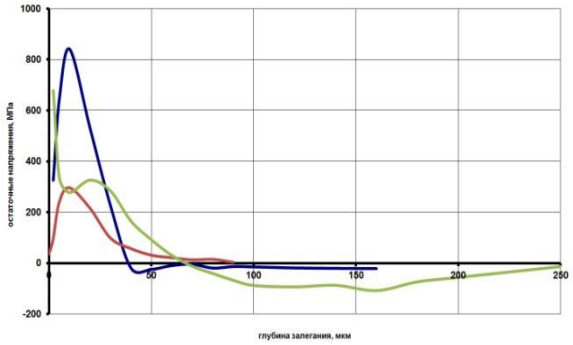


Рис. 1. Эпюры остаточных напряжений [5] в поверхностных слоях лопаток из сплава ВТ18У после СИЭП на режимах: 1 –плотность энергии в пучке - W=30 Дж/см^2, 1 импульс; 2 - W=20 Дж/см^2, 3 имп.; 3- W=20 Дж/см^2, 4 имп.

Fig. 1. Residual stresses [5] in the surface layers of VT18Y alloy blades after irradiation with intense electron beams by different regimes: 1 – energy demsity in beam W=30 J/cm^2, 1 pulse; 2 - W=20 J/cm^2, 3 pulses; 3 - W=20 J/cm^2, 4 pulses

В этой связи целью настоящей публикации являлась разработка технологических основ процессов электронно-лучевого модифицирования поверхности специально приготовленных конусообразных и пирамидоидальных образцов из титановых сплавов ВТ4 и ВТ20, для которых реализуются условия одновременного облучения всех сторон мишени. Определялись остаточные напряжения на разных участках облучаемой на ускорителе «Геза-ММП» поверхности с помощью рентгеноструктурного анализа.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы диаметром 15 мм с конусом и пирамидой на одной стороне, что видно из рисунка 1. Состояние материала в поверхностных слоях образцов исследовалось методами: рентгеноструктурного анализа (РСА) и оптической металлографии. Методом РСА [4] определялись поверхностные остаточные напряжения, что позволяет прогнозировать прочностные свойства мишеней. Обработка мишеней СИЭП [1] была реализована в ускорителе “Геза-ММП” при следующих режимах: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке – от 18-20 Дж/см^2 - 20-30 Дж/см^2; площадь поперечного сечения пучка – 80 см^2; неоднородность распределения плотности энергии по сечению пучка – менее 10 %.

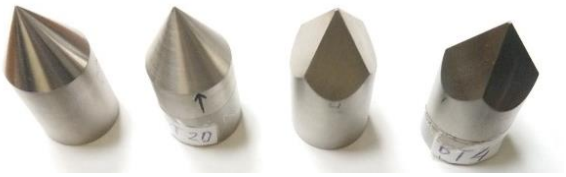


Рис. 2. Внешний вид образцов для исследования из сплавов ВТ4 и ВТ20

Fig. 2. Appearance of VT4 and VT20 alloy samples for investigation

Основным методом исследования являлся рентгеновский анализ. Исследования проводились на дифрактометре D8 DISCOVER с DAVINCI (Bruker, Германия) при использовании K_α-излучения меди. Анализ полученных результатов осуществлялся с помощью программного обеспечения Bruker AXS DIFFRAC.EVA v.4.2, DIFFRAC.TOPAS v.5.0, расчет макронапряжений – при использовании программного обеспечения Bruker AXS LEPTOS.

Рентгеновские исследования предоставленных прутков включали в себя:
1) запись дифракционного спектра для проведения качественного фазового анализа и выбора рентгеновских отражений для последующего анализа структурного состояния материала поверхности образцов и измерения макронапряжений;
2) регистрация отдельных рентгеновских линий для оценки структурного состояния и расчета параметров кристаллической решётки альфа-фазы, преобладающей в материале прутков;
3) измерение макронапряжений с использованием $\sin^2\psi$-метода.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследование представлены в таблице 1 и на рис. 3 и 4.

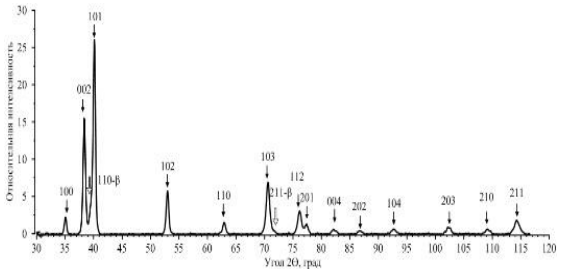


Рис. 3. Дифракционный спектр для конической поверхности образца ВТ20

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of conical surface of VT20 sample

Из этих данных отчетливо видно, что облучение конусообразных и пирамидоидальных образцов при перпендикулярном падении пучка приводит к формированию остаточных сжимающих напряжений.

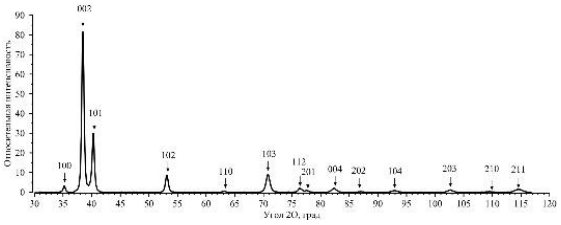


Рис. 4. Дифракционный спектр для пирамидоидальной поверхности образца ВТ4

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of pyramidal surface of VT4 sample.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа

Table 1. Results of X-ray analysis

Сплав	№ грани	Макронапряжения, МПа	
		σ_x	σ_y
ВТ-20	конус	325	432
ВТ-20	конус	-385	-243
ВТ-4 СИЭП	1	443	391
	2	441	494
	3	488	460
	4	502	530
ВТ-4 СИЭП	1	-424	-488
	2	-427	-452
	3	-237	-456
	4	-387	-433

Заключение

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для модифицирования структуры в поверхностных слоях мишеней из сплавов ВТ4 и ВТ20. Установлено, что при одновременном облучении всех сторон детали в ее поверхностных слоях удается сформировать остаточные сжимающие напряжения при любых режимах обработки.

Это формулирует важнейшую задачу разработки новых ускорителей, обеспечивающих однородное облучение и упрочнение изделий различной формы и толщины путем формирования остаточных сжимающих напряжений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №13.7418.2017/8.9 Financial support was provided by the Russian Ministry of Education and Science (project 13.7418.2017/8.9).

Библиографические ссылки

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения. Москва: Артек; 2012.292 с.
2. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm Y. *GESA-1 and GESA-2 accelerators of intense pulsed electron beams Vacuum* 2001; 62(2-3): 211-216.
3. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А., Теряев Д.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. Структурно-фазовые изменения в поверхностных слоях деталей из титанового сплава ВТ6 при облучении сильноточными импульсными электронными пучками *Физика и химия обработки материалов* 2012; (3):18-25.
4. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Three laws of substructure anisotropy of textured metal materials, revealed by X-ray method of generalized pole figures Materials *Processing and Texture, Ceramic Transactions*, v. 200, 2008, p. 539-546.
5. Shulov V.A., Gromov A.N., Terayev D.A., Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Texture Formation in the Surface Layer of VT6 Alloy Targets Irradiated by Intense Pulsed Electron *Beams Inorganic Materials: Applied Research* 2017; 8(3): 387–391.

References

1. Sil'notocnnye electronnye impul'snye puchki dlya aviatzyonnogo dvigatelestroeniya [Intense electron pulsed beams for aviation aircraft building] V.A. Shulov, A.S. Nivikov, V.I. Engelko. 2012; Moscow *Artek,* 292 p. (in Russia.).
2. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm Y. Pulsed electron beams facilities (GESA) for surface treatment of materials. *Vacuum* 2001; 62: 211-214.
3. Structurno-fazovye izmeneniya v poverhnostnyh sloyah detaley iz titanovogo splava VT6 pri obluchenii sil'notocnnye electronnye impul'snye puchkami . [Structure-phase changes in the surface layers of parts from VT6 titanium alloy during irradiation with intense pulsed electron beams] Shulov V.A., Paikin A.G., Bytzenko O.A., Teryaev D.A., Engelko V.I., Tkachenko K.I. Fizika i himiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of material treatment] 2012; (3):18-25. (in Russia).
4. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Three laws of substructure anisotropy of textured metal materials, revealed by X-ray method of generalized pole figures // Materials *Processing and Texture, Ceramic Transactions* 2008; 200: 539-546.
5. Shulov V.A., Gromov A.N., Terayev D.A., Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Texture Formation in the Surface Layer of VT6 Alloy Targets Irradiated by Intense Pulsed Electron *Beams Inorganic Materials: Applied Research* 2017; 8(3): 387–391.

ТЕКСТУРА И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МИШЕНЕЙ ИЗ СПЛАВА ВТ8 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

В.А. Шулов[1)], О.А. Быценко[2)], Д.А. Теряев[1)], И.Г. Стешенко[2)],
Ю.А. Перлович[3)], М.Г. Исаенкова[3)], В.А. Фесенко[3)]
[1)]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),*
Волоколамское шоссе 4, 125993 Москва, А-80, ГСП-3, Россия, shulovva@ mail.ru
[2)]*ММП имени В.В. Чернышева,*
Вишневая ул. 7, 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Россия, teryaev a@avia500.ru
[3)]*Московский инженерно-физический институт,*
Каширское шоссе 31, 1115409 Москва, Россия, perlovich@mail.ru

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии облучения сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) на текстурообразование и формирование остаточных напряжений в поверхностных слоях мишеней из титанового сплава ВТ8. Эти данные имеют большое практическое значение, поскольку лопатки и диски компрессора вертолетных двигателей ВК2500 изготавливаются именно из этого материала. Кроме того, информация о текстурообразовании и об остаточных напряжениях в поверхностных слоях обеспечивает прогнозирование эксплуатационных свойств деталей их этого материала, прежде всего усталостной прочности и жаростойкости. Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для модифицирования поверхности лопаток компрессора из сплава ВТ8, обеспечивающим проведение высокоскоростной термообработки (закалки), перекристаллизации материала в поверхностных слоях 20-30 мкм, очистку и выглаживание поверхности. В зависимости от плотности энергии в импульсе в поверхностных слоях мишеней из сплава ВТ8 удается создать как растягивающие, так и сжимающие остаточные напряжения и сформировать как текстуры растяжения, так и сжатия. Сжимающие напряжения формируются при облучении с невысокими плотностями энергии менее 20 Дж/см^2. Кроме того, при таких режимах облучения на поверхности не происходит образования микродефектов в форме кратеров, т.е.отсутствуют концентраторы напряжений. Вышесказанное оказывает определяющее влияние на эксплуатационные свойства изделий.

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка; лопатки компрессора; сканирующая электронная микроскопия; рентгеноструктурный анализ; оптическая металлографии; эксплуатационные свойства.

TEXTURE AND RESIDUAL STRESSES IN THE SURFACE LAYERS OF VT8 ALLOY TARGETS DURING IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

Vyacheslav Shulov[1)], Oksana Bytsenko[2)], Dmitriy Teryaev[1)], Igor Steshenko[2)],
Yuriy Perlovich[3)], Margarita Isaenkova[3)], Vladimir Fesenko[3)]
[1)]*Moscow Aviation Institute (National Research University),*
4 Volokolamskoye shosse, 125993 Moscow, Russia, shulovva@ mail.ru
[2)]*Chernyshev Machine Building Enterprise,*
7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-7, 123362 Moscow, Russia, teryaev_a@avia500.ru
[3)]*National Research Nuclear University MEPhI, 115409 Moscow, Russia, perlovich@mail.ru*

The present paper reviews the experimental results dedicated to the effect of irradiating conditions with intense pulsed electron beams on texture and residual stresses formation in the surface layer of targets from VT8 titanium alloy. These data have a great practical significance because the blades and disks of VK-2500 helicopter engine compressors are produced from this material. Furthermore, the information on texture formation and residual stresses in the surface layer allows to determine service properties (fatigue strength and oxidation resistance in air) of details from this material. It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is high effective instrument for modification of compressor and turbine blades from VT8 alloy. It allow to realize high speed heat treatment (hardening), recrystallization of material in the surface layer with thicknesses of 20-30 μm, purification and decrease of roughness of surface. It is possible to form in the surface layer tensile or compressive residual stresses and compressive or tensile textures depending upon value of energy density in a pulse in the surface layer of VT8 targets. Compressive residual stresses are formed during irradiation at low values of energy density in a pulse (lesser 20 J/cm^2). Furthermore, at these regimes of irradiation microdefects with form of craters are not formed that is absence of stress concentrates. The above lead to main effect on operation properties of parts.

Keywords: electron beam treatment; compressor blades; scanning electron microscopy; X-rays structural analysis; optical metallography; operating properties.

Введение

Разработка и внедрение новых технологий для повышения долговечности и надежности лопаток компрессоров газотурбинных двигателей (ГТД) является одной из важнейших проблем авиационного двигателестроения [1]. Очень часто компрессорные лопатки, изготавливаемые из жаропрочных сталей и титановых сплавов, являясь наиболее нагружен-

ными компонентами, определяют ресурс и надежность эксплуатации всего изделия. Электронно-лучевая обработка может быть отнесена к наиболее прогрессивным методам модификации поверхности различных деталей [2-4]. Использование широкоапертурных электронных пучков позволяет осуществлять модифицирование химического и фазового состава в тонких поверхностных слоях, а также изменять морфологию поверхности и структуру приповерхностных областей [2-4]. В процессе обработки меняется шероховатость поверхности, происходит оплавление и удаление материала поверхностных слоев за счет испарения, сублимации, абляции и плазмообразования [2-4].

В этой связи целью настоящей публикации являлась разработка технологических основ процессов модифицирования поверхности образцов из сплава ВТ8, из которого изготавливаются лопатки компрессора двигателя ВК2500, причем эта модификация реализуется с применением сильноточного импульсного электронного пучка, формируемого в ускорителе «Геза-ММП»

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы толщиной 4 мм и диаметром 26 мм, вырезанные из прутков, из которых изготавливаются серийные лопатки и диски компрессора из сплава ВТ8 двигателя РД2500. Состояние материала в поверхностных слоях образцов исследовалось методами: рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической металлографии при послойном удалении материала поверхностного слоя с помощью тонкого ручного полирования и химического травления. Тонкое ручное полирование и химическое травление использовалось также для снятия поверхностных слоев при проведение послойного анализа текстуры. Методом РСА определялись поверхностные остаточные напряжения, что позволяет прогнозировать прочностные свойства мишеней. Обработка мишеней СИЭП [1] была реализована в ускорителе «Геза-ММП» (рис. 1) при следующих режимах: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке – от 18-20 Дж/см^2 - 32-36 Дж/см^2; площадь поперечного сечения пучка – 80 см^2; неоднородность распределения плотности энергии по сечению пучка – менее 10 %. После облучения из мишеней механическим, электрохимическим и химическим методами приготавливались тонкие фольги для определения микроструктуры в объемных слоях и в перекристаллизованном слое на различных глубинах с помощью ПЭМ.

Результаты и их обсуждение

Хорошо известно [1-3], что главным технологическим параметром при проведении процесса облучения СИЭП является плотность энергии (w) в импульсе. С ростом плотности энергии в приповерхностных слоях мишеней из жаропрочных титановых сплавов протекают следующие процессы [1]: испарение органических примесных компонентов, испарение и плавление материала поверхностного слоя, кратерообразование и трещинообразование, плазмообразование и абляция. Эти процессы



Рис. 1. Внешний вид установки «Геза-ММП»

Fig. 1. The appearance of “Gesa-MMP” accelerator

определяют физико-химическое состояние материала в поверхностном слое облучаемых мишеней, что приводит, в конечном счете, к модификации их свойств. Влияние режимов облучения на физико-химическое состояние поверхностных слоев лопаток и образцов из жаропрочных титановых сплавов ВТ6 и ВТ9 проиллюстрировано в работе [4]. Из приведенных в [4] данных можно заключить, что в результате облучения формируются три достаточно четко выраженные зоны: зона кристаллизации из жидкости, зона закалки из β-области и зона закалки из α+β-области. В зоне кристаллизации из жидкости протекает образование мелкодисперсной мартенситной структуры с преимущественной ориентацией α-пластин. Значит, возможно формирование текстуры сжатия или растяжения.

Необходимость использования текстурного анализа при изучении образцов, обработанных сильноточным импульсным электронным пучком, обусловлена чрезвычайно высокой чувствительностью текстуры, формирующейся в тех или иных слоях, к особенностям протекания в них процессов структурообразоания. Текстура позволяет восстановить предысторию исследуемых образцов, повторяя симметрию использованной деформационной схемы. У каждого типа кристаллической решетки, в зависимости от действующих в ней механизмов деформации, существуют ориентации зерен, устойчивые по отношению к сжатию, растяжению и их комбинации, и именно эти ориентации отвечают основным компонентам текстуры изделий, прошедших ту или иную технологическую обработку. В рассматриваемом случае поверхностной модификации пучком электронов кристаллизация расплавленного слоя будет протекать с образованием разных текстур в случаях, когда она проходит независимо от подложки или с повторением ориентации ее зерен; текстура слоя, претерпевшего нагрев до температур β-области с последующей закалкой, будет обнаруживать большее или меньшее рассеяние по сравнению с исходной в зависимости от того, будут ли реализовываться все варианты ориентационного соотношения между β- и α-фазами при α→β→α превращениях, ведущих к размножению исходных ориентаций.

Исходные прутки из титановых сплавов были получены прокаткой в β-области, так что при температуре деформации в них должна была сформи-

роваться текстура изделий с аксиальной симметрией, характерная для металлических материалов с ОЦК-решеткой: с осью растяжения вдоль оси прутка должны совпадать кристаллографические оси <011>. При этом другие оси того же типа располагаются на угловых расстояниях 60° и 90° от оси прутка. Последующее охлаждение прокатанного прутка сопряжено с прохождением β→α превращения при ориентационном соотношении $\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$, $<111>_\beta \parallel <11.0>_\beta$. В результате зерна образующейся α-фазы имеют такие ориентации, при которых их базисные оси [0001] расположены параллельно осям <011> исходной β-фазы. Если в исходной β-фазе формируется аксиальная текстура, то та же аксиальная текстура будет наследоваться и α-фазой (рис. 2).

В отношении текстуры исходных прутков остается вопрос, касающийся преобладания в текстуре растяжения остаточной β-фазы компоненты <001>, наблюдаемой на полюсных фигурах необлученных образцов, а также на обратной стороне облученных образцов. В этой связи можно сослаться на появление оси <001> в качестве направления растяжения или прокатки в некоторых сплавов с ОЦК-решеткой, особенно – при повышенных температурах деформации.

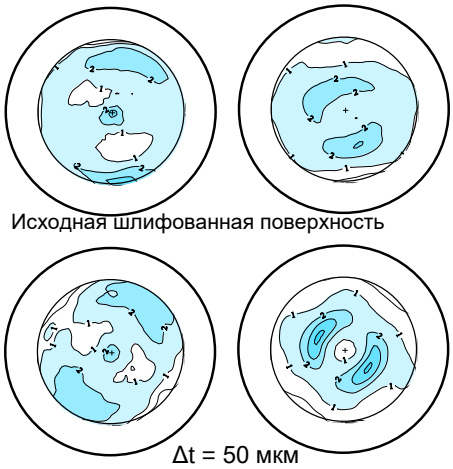


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры (ППФ) (0001) и {110} α-фазы для необлученного образца сплава ВТ8

Fig. 2. Straight pole figures (SPF) (0001) and {110} of the α-phase of the nonirradiated VT8 alloy samples

В то же время, однако, высокий уровень бестекстурного фона на этих полюсных фигурах указывает, что при изготовлении прутков существенная роль принадлежала некристаллографическому механизму деформации, состоящему во взаимном проскальзывании зерен по границам и вызывающему беспорядочную переориентацию зерен. Как известно, этот механизм деформации наиболее легко активизируется в условиях фазового превращения при температурах (α+β)-области, когда объемные доли фаз взаимно сопоставимы. В процессе прокатки прутка вследствие его постепенного охлаждения такая ситуация вполне вероятна [4, 5].

Наиболее важным непрогнозируемым эффектом электронного облучения представляется резкое изменение текстуры образца при повышении суммарной энергии пучка, по крайней мере, в слоях, близких к облучаемой поверхности, т.е в слоях с перекристаллизованным материалом (рис. 2-4).

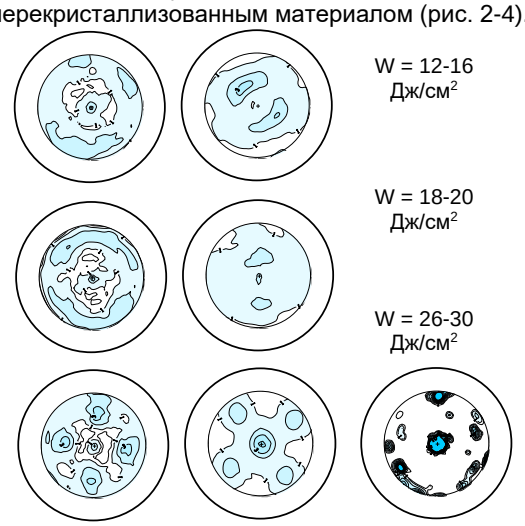


Рис.3. ППФ (0001), {11.0} α-фазы и ПФ{001} β-фазы для поверхностного слоя образцов сплава ВТ8, подвергнутых облучению электронным пучком по различным режимам.

Fig. 3. SPF (0001), {11.0} α phase, and SPG {001} β phase in the surface layer of the VT8 alloy samples irradiated by electron beam at different regimes

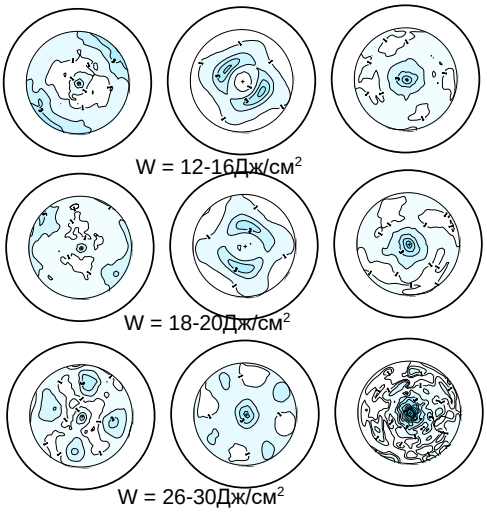


Рис 4. ППФ (0001), {11.0} α-фазы и ПФ{001} β-фазы для образцов сплава ВТ8, подвергнутых облучению электронным пучком по различным режимам.
Удалённый поверхностный слой 20 мкм.

Fig. 4. SPF (0001), {11.0}α phase, and SPF {001}β phase in the surface layer of the VT8 alloy samples irradiated by electron beam at different regimes.The survey after removal of the surface layer with thickness 10 μm.

Лучше всего этот сдвиг по режимам облучения наблюдается по текстурным полюсным фигурам {001} β-фазы, которая по какой-то причине ведет себя рассогласованно с α-фазой.

Регистрация дифрактограмм при выполнении рентгеноструктурного анализа проводилась с поверхности приготовленных и облученных образцов при фокусировке по Брегу-Брентано. Из этих данных рассчитывались величины остаточных напряжений по смещению рентгеновских линий (рис. 5).

Кроме того, определялась микротвердость мишеней в зависимости от режимов облучения (рис. 6).

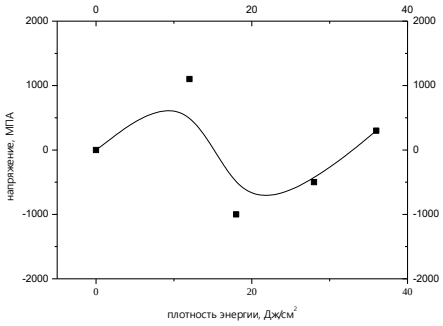


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений от плотности энергии в импульсе

Fig. 5. Residual stresses formed on the surface of targets made of VT8 alloys after irradiation with different energy densities

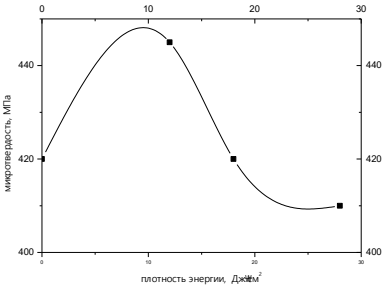


Рис. 6. Зависимость микротвердости от плотности энергии в импульсе при нагрузке 100 МПа

Fig. 6. Microhardness of targets made of VT8 titanium alloys after irradiation with different energy densities

Результаты измерений микротвердости и остаточных напряжений хорошо согласуются с данными анализа текстуры, формируемой в поверхностных слоях. Видно, только при облучении с низкими плотностями энергии наблюдается образование остаточных сжимающих напряжений и текстуры сжатия, что определяет упрочнение материала при измерении микротвердости.

Заключение

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для модифицирования структуры в поверхностных слоях мишеней из сплава ВТ8. Установлено, что при облучении в поверхностных слоях лопаток протекают процессы формирования остаточных растягивающих или сжимающих напряжений.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №13.7418.2017/8.9 Financial support was provided by the Russian Ministry of Education and Science (project 13.7418.2017/8.9).

Библиографические ссылки

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения. Москва: Артек; 2012. 292 с.
2. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm Y. *GESA-1 and GESA-2 accelerators of intense pulsed electron beams Vacuum,* 2001; 62(2-3): 211-216.
3. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А., Теряев Д.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. Структурно-фазовые изменения в поверхностных слоях деталей из титанового сплава ВТ6 при облучении сильноточными импульсными электронными пучками *Физика и химия обработки материалов* 2012;. (3):18-25.
4. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Three laws of substructure anisotropy of textured metal materials, revealed by X-ray method of generalized pole figures. Materials *Processing and Texture, Ceramic Transactions* 2008; 200: 539-546.
5. Shulov V.A., Gromov A.N., Terayev D.A., Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Texture Formation in the Surface Layer of VT6 Alloy Targets Irradiated by Intense Pulsed Electron *Beams Inorganic Materials: Applied Research* 2017; 8(3): 387–391.

References

1. il'notocnnye electronnye impul'snye puchki dlya aviatzyonnogo dvigatelestroeniya [Intense electron pulsed beams for aviation aircraft building] V.A. Shulov, A.S. Nivikov, V.I. Engelko. 2012; Moscow *Artek,* 292 p. (in Russia.).
2. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm Y. Pulsed electron beams facilities (GESA) for surface treatment of materials *Vacuum* 2001; 62: 211-214.
3. Shulov V.A., Paikin A.G., Bytzenko O.A., Teryaev D.A., Engelko V.I., Tkachenko K.I. Structurno-fazovye izmeneniya v poverhnostnyh sloyah detaley iz titanovogo splava VT6 pri obluchenii sil'notocnnye electronnye impul'snye puchkami. [Structure-phase changes in the surface layers of parts from VT6 titanium alloy during irradiation with intense pulsed electron beams] *Fizika i himiya obrabotki materialov* 2012; (3): 18-25. (in Russia).
4. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Three laws of substructure anisotropy of textured metal materials, revealed by X-ray method of generalized pole figures. Materials *Processing and Texture, Ceramic Transactions* 2008; 200: 539-546.
5. Shulov V.A., Gromov A.N., Terayev D.A., Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Texture Formation in the Surface Layer of VT6 Alloy Targets Irradiated by Intense Pulsed Electron *Beams Inorganic Materials: Applied Research* 2017; 8(3): 387–391.

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF $ZnSe_2O_5$ NANOCRYSTALS

A.D. Akylbekova[1)], A.B. Usseinov[1)], Z.K. Baymukhanov[1)], M.V. Zdorovets[2)],
Sh. Giniyatova[1)], L.A. Vlasukova[3)], F.F. Komarov[3)], A.K. Dauletbekova[1)]
[1)]*Eurasian National University L.N. Gumilyov, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan, aiman88_88@mail.ru, useinov_85@mail.ru, giniyat_shol@mail.ru, zeinb77@mail.ru , alma_dauletbek@mail.ru*
[2)]*Astana Branch of the INP, Nur-Sultan, Kazakhstan, mzdorovets@gmail.com*
[3)]*Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus, vlasukova@bsu.by*

The paper presents the results of an experimental and theoretical study of zinc diselenide nanocrystals obtained by electrochemical deposition in a-SiO_2/Si-n track template. The track template SiO_2/Si was obtained by irradiation on a DC-60 cyclotron with Xe ions with an energy of 200 MeV ($\Phi = 10^8$ ions/cm^2) followed by chemical etching in an aqueous solution of hydrofluoric acid (HF). Electrochemical deposition (ECD) in the track template was carried out in potentiostatic mode. The surface of the samples after deposition was examined using a JSM 7500F scanning electron microscope. X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using a D8 ADVANCE ECO X-ray diffractometer. According to X-ray diffraction data, electrodeposition of zinc in the a-SiO_2/Si-n track template led to the formation of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals with an orthorhombic crystal structure. The experimental parameters of the crystal lattice, the density of the crystal, the effective charge, and the population of the chemical bond are in good agreement with the results of quantum chemical calculations performed in the approximation of linear combinations of atomic orbitals and other literature data.

Keywords: template synthesis; electrochemical deposition; zinc diselenide.

Introduction

A promising method of forming new nanocomposite materials for micro, optoelectronic and nanoelectronic systems is the method of template synthesis. For example, metallic nanoclusters were obtained by this method [1]. Electrochemical metal particles are deposited in tracks formed by irradiation with heavy ions on an accelerator of thin films (templates) SiO_2/Si. So, for example, Sn [2], Au [3] and Cu [4] nanostructures were obtained. By the same method Zinc oxide nanocrystals were obtained [5]. Given method was used to get CdTe nanocrystals [6].

The essence of template synthesis is the creation of nanochannels in the amorphous dioxide layer of a-SiO_2/Si-n structures, irradiating with fast heavy ions and followed by etching in a selective etchant.

In our work, $ZnSe_2O_5$ nanocrystals were obtained using template synthesis. It should be noted that literary sources for this crystal are practically absent, which does not allow revealing the level of research of its structural and optical properties. Against the background of the rapid development of nanotechnology (solar cells, nanodiodes, nanotransistors, gas nanosensors, etc.) in the last decade, it can be stated that there is an increased interest in oxide nanostructures, including $ZnSe_2O_5$ nanostructures. In this regard, we set the goal of our work to study the internal structure and basic physical properties of the obtained nanocrystals in $ZnSe_2O_5$, depending on the growing conditions. To confirm the obtained results, we also conducted a computer simulation of various physicochemical properties and atomic structure with the involvement of modern quantum chemical methods.

Experimental part

The structure of a-SiO_2/Si–n was prepared by thermal oxidation of a silicon substrate (Si –n type) in a humid oxygen atmosphere at 900°C. The thickness of the oxide layer according to ellipsometry was 700 nm. Samples were made in the form of discs with a diameter of 100 mm, and irradiation was carried out on the channel for polymer films. Using the SRIM program [7], electron and nuclear energy losses were calculated for the xenon ion in the a-SiO_2/Si-n structure, as well as the path length. Chemical etching of a-SiO_2/Si-n samples was carried out in 4% aqueous HF solution, the etchant included m(Pd)=0.025 g, etching temperature T=18˚±1°C. Before etching the tracks, ultrasonic cleaning of the sample surface in isopropanol was carried out for 15 minutes in an ultrasonic cleaner 6.SB25-12DTS. After treatment in HF, the samples were washed in deionized water (18.2 MΩ).

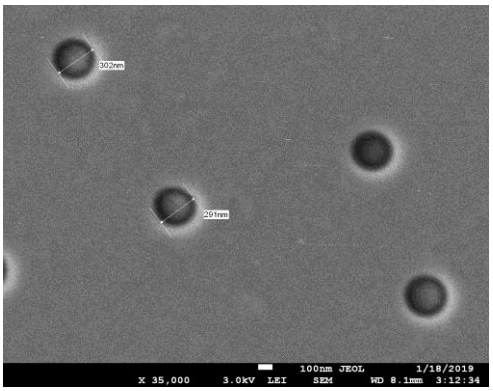
Control over the shape and size of the nanopores was carried out by the etching time. Varying the etching time, nanopore diameters were obtained from 291 nm to 356 nm. For ECD, the following electrolyte composition was used: (Zn - 7.2 g/l, SeO_2 - 0.2 g/l), as well as a standard electrolytic cell, with zinc electrodes, the voltage on the electrodes is 1.25 V, the deposition time is 15 minutes. Analysis of nanopores before and after deposition was carried out on a JSM-7500F scanning electron microscope. X-ray diffraction analysis (XRD) of the samples was carried out on a D8 ADVANCE ECO X-ray diffractometer.

Results and discussion

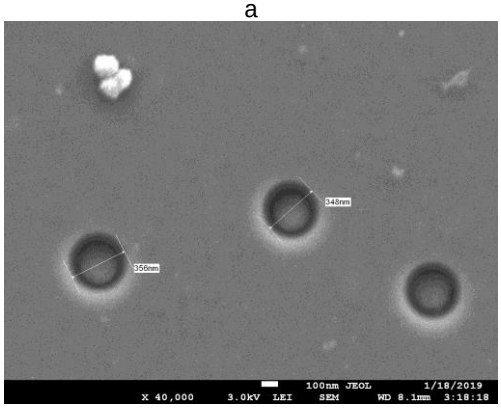
Figure 1 shows the SEM images of the sample surface after electrochemical deposition.

SEM Analysis of Surface Images for six samples of SiO_2/Si, showed that the degree of filling of nanopores at U=1.25 is 5.88%, 20.54%, 30.76%, 81.03%, 3.17% and 94.36%. At such a voltage, a “protrusion” of the precipitated substance from nanopores is observed (Figure 1 b).

In P.G. Meunier and M. Bertaud’s work [8] zinc diselenide was studied by Patterson's method (Heavy-atom method [9]). The analysis of radiographs showed that the structure consists of zigzag strings of ZnO_6 octahedra, sharing edges, parallel to the *c* axis. These $(ZnO_4)_n^{6n-}$ strings are connected by $(Se_2O)^{6+}$ groups. The selenium atoms are coordinated on one-side to three oxygens; the lone pair E occupies the apex of the SeO_3 E tetrahedron.



a



b

Fig. 1. SEM images of the surface of SiO_2/Si (a) before the deposition of the adsorbents, nanopore diameter 291-302 nm; (b) after the deposition of the adsorbents for 15 minutes at a voltage on the electrodes of U = 1.25 V, the diameter of the nanopores is 348-356 nm

Table 1. Results of X-ray analysis for six $ZnSe_2O_5$ samples grown on a SiO_2/Si substrate. All samples correspond to the orthorhombic structure with the space symmetry group Pbcn.

№	(hkl)	2θ°	d, Å	L, nm	Cell parameter, Å
1	113	47.669	1.90623	88.99	a=6.84898
	161	56.573	1.62550	83.15	b=10.40588
					c=6.10726
2	222	43.532	2.07729	30.09	a=6.82438
	161	56.668	1.62301	77.74	b=10.30182
					c=6.08451
3	161	56.605	1.62467	108.20	a=6.83702
					b=10.34424
					c=6.10479
4	161	56.668	1.62301	108.21	a=6.82495
					b=10.30976
					c=6.16404
5	222	43.596	2.07442	35.73	a=6.77276
	115	47.985	1.89442	104.17	b=10.41286
	161	56.637	1.62384	88.38	c=6.18404
6	222	43.564	2.07585	32.22	a=6.71034
	161	56.637	1.62384	80.47	b=10.34140
					c=6.24588

The X-ray diffraction study of the samples established the creation of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals (Table 1). A voltage dependence of the type of the crystal structure of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals is observed. Only at a voltage of U = 1.25 V the crystalline phase of zinc diselenide is formed, which predominates over the amorphous phase.

The X-ray diffraction data for the templates after ECM showed the creation of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals with an orthorhombic crystal structure and a space group, Pbcn. The average values of the $ZnSe_2O_5$ crystal lattice parameters for six samples were: *a*=6.80307 Å, *b*=10.35266 Å, and *c*=6.14842 Å, which agrees well with the literature data [8].

Ab-initio calculations of the main properties of $ZnSe_2O_5$

To confirm the obtained experimental properties of $ZnSe_2O_5$ nanostructures, we also performed ab-initio calculations in the approximation of linear combinations of atomic orbitals (LCAO) using the exchange-correlation functional LDA-PZ density functional theory [10, 11]. The calculations were performed in the program CRYSTAL [12]. This program performs calculations of the electronic structure of crystalline systems using the Hartree-Fock methods, density functional (DFT) and various hybrid approximations in combination with the basis (set) of local Gaussian functions for periodic (3D, 2D, 1D) systems and has proven to be a reliable tool to describe the different properties of a wide range of materials. To describe the atomic orbitals of irreducible atoms, we chose the following basic sets of Gauss-type functions: $ZnSe_2O_5$: for the zinc and oxygen atoms, the Jaffe basis was used (Jaffe et. Al.) [13] and Towler basis for the selenium atom [14]. To better describe the crystalline properties in the original Towler basis, the last diffuse sp-orbital was removed. In the calculations of self-consistency (SCF), high accuracy limits of 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-14} were chosen for the Coulomb and exchange integrals. The effective atomic charges and bond population were calculated using Mulliken's analysis [15].

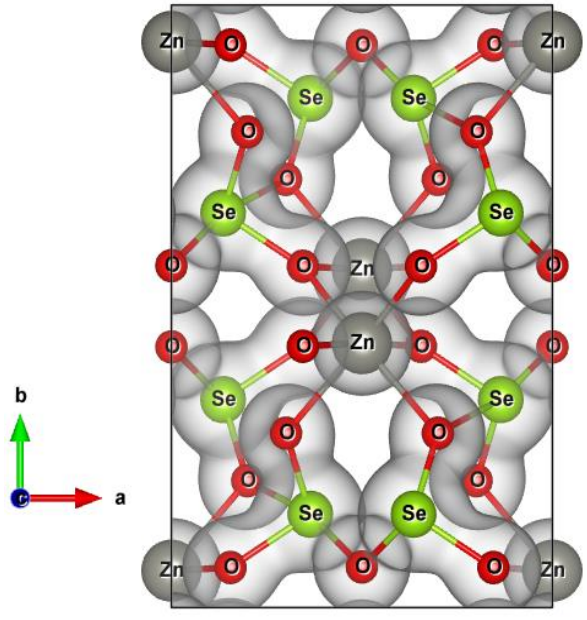


Fig. 2. The crystal lattice of $ZnSe_2O_5$ and the isosurface of the electron distribution. The borders of the primitive cell and the directions of the translation vectors are shown. Large (gray) balls represent Zn atoms, medium (green) mean Se atoms and small (red) atoms are O atoms.

To find various properties of a crystal (physical, mechanical, etc.), a periodic model of a primitive $ZnSe_2O_5$ cell consisting of 32 atoms was used (Fig. 2). The calculated lattice parameters (a, b, c), crystal density (ρ_V), effective charges on atoms (q_{eff}) and density are presented in Table 2 together in comparison with the experimental results.

Table 2. The main properties of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals

Parameter	This work, Exper.	This work, Calc.	Exper. [8]
a, Å	6.80307 Å	6.86	6.797 ± 0.002 Å
b, Å	10.35266 Å	10.14	10.412 ± 0.003 Å
c, Å	6.14842 Å	5.77	6.068 ± 0.002 Å
Space group	*Pbcn*	*Pbcn*	*Pbcn*
ρ_V (g/cm^3)	4.69 [16]	4.971	4.69
q_{eff} (Zn/Se/O)	-	+1.23/+1.41/-0.833	-

Conclusions

In this work, six nanocrystalline $ZnSe_2O_5$ samples with an orthorhombic crystal structure were obtained by electrochemical deposition into the a-SiO_2/Si-n track matrix. It has been established that during precipitation a protrusion of a precipitated substance from nanopores is observed. For some samples, a high degree of amorphization is observed, and the crystalline phase of zinc diselenide is formed only at a voltage of U = 1.25 V. The performed *non-empirical* calculations confirmed experimental studies of the atomic structure and the main properties of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals. As a result of the simulation, it was shown that the $ZnSe_2O_5$ nanocrystal is direct-gap with the smallest band gap of 2.8 eV at the G-point, and the charge distribution on ions and chemical bonds showed that the crystal is ion-covalent.

Acknowledgement

The work was performed within the framework of the grant project AP05134367 “Synthesis of nanocrystals in SiO_2/Si track templates for sensory, nano - and optoelectronic applications”. The authors are grateful to prof. A. Akylbekov and prof. M. Zdorovets for valuable comments and advice.

References

1. Lalic H., Linros J. Light emitting diode structure based on Si nanocrystals formed by implantation into thermal oxide. *J. Luminescence* 1999; (80): 263-267.
2. Komarov F.F., Vlasukova L.A., Milchanin O.V., Makhavikou M.A., Parkhomenko I.N., Wendler E., Wesch W., Mudryi A.V., Ismailova G.A. Structural and luminescent properties of Sn-doped SiO_2 layers. *J. Appl. Spectroscopy* 2014; (80): 855-861.
3. Kluth P., Johannessena B., Glover C.J., Foran M.C. Ridgway Disorder in Au and Cu nanocrystals formed by ion implantation into thinSiO_2. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2005; (238): 285-289.
4. Güner S., Budak S., Gibson B., Ila D. Optical properties of Ag nanoclusters formed by irradiation and annealing of SiO_2/SiO_2: Ag thin films. *J. Applied Surface Science* 2014; (310): 180-183.
5. Akilbekov A., Dauletbekova A., Kozlovskyi A., Baimukhanov Z., Giniyatova Sh, Seitbayev A. Structure of zinc oxide nanocrystals in track templates. International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (September 16-22, 2018), Tomsk, Russia. 2018. P. 432.
6. Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si(100) wafers and into nanopores in SiO_2/Si(100) structure. *Thin Solid Films* 2005; (490): 154-160.
7. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM. The Stopping and Range of Ions in Matter (Chester (MD), 2008. 278 p.
8. Meunier G., Bertaud M., Cristallochimiedusélénium(+IV). II. Structurecristallinede $ZnSe_2O_5$. *Acta Crystallographica. Section B, Structural science* 1974; 30(12): 2840-2843.
9. http://reference.iucr.org/dictionary/Heavy-atom_method.
10. P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1930, 26: 376.
11. Perdew J.P. and Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 1981; 23: 5048-5079.
12. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P. and Llunell M. 2014 CRYSTAL14 User's Manual University of Torino, Torino.
13. Jaffe J. E. and Hess A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Phys. Rev. B.* 1993; 48(11): 7903-7909.
14. http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Se_basis.txt.
15. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* 1955; 23(10): 1833.
16. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1901696.
17. https://materialsproject.org/materials/mp-18373/#snl.

FORMATION OF CdTe AND CdO NANOCRYSTALS DURING CHEMICAL DEPOSITION IN SiO_2/Si TRACK TEMPLATES

R.K. Balakhayeva[1)], A.T. Akylbekov[1)], A.K. Dauletbekova[1)], L.V. Vlasukova[2)], Z. Baimukhanov[1)], Sh. Giniyatova[1)], M. Baizhumanov[1)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, K. Munaitpasov Str., 010008 Astana, Kazakhstan*
[2)]*Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*
[3)]*Institute of Nuclear Physics, Abylaykhana Str., 010008 Astana, Kazakhstan*
brk1001@yandex.kz, akilbekov_at@enu.kz, alma_dauletbek@mail.ru, vlasukova@mail.ru, zeinb77@mail.ru, giniyatova_shg@enu.kz, zharast@mail.ru

This paper presents the results of the study of CdTe nanoclusters obtained by chemical deposition using a sulfate solution. SiO_2/Si track templates were used as nanoporous templates. The a-SiO_2/Si-n track template was obtained by irradiation with xenon ions with the energy of 200 MeV, with fluences of 10^7–10^8 ions/cm^2 . The surface of the deposited samples was examined using a JSM 7500F scanning electron microscope. To identify the crystal structure of CdTe nanoclusters, an X-ray structural analysis was performed, showing that cadmium telluride nanocrystals of the hexagonal phase (wurzite) are forming together with the amorphous phase.

The calculations of crystallite sizes showed that after annealing of CdTe samples at a temperature of 100°C, nanocrystallites change and the degree of crystallinity increases with the amorphous phase dominating.

Keywords: cadmium telluride; CdTe nanocrystals; SiO_2/Si track template; chemical deposition; sulphate solution.

Introduction

Cadmium telluride semiconductor (CdTe), belonging to group II-VI, has been studied for many years. In the last 10 years, CdTe has been mainly studied in the form of a polycrystalline thin film and quantum dots [1].

As is known, cadmium telluride is one of the materials most suitable for creating solar cells [2]. This is due to the fact that the wide direct forbidden zone, the large optical absorption coefficient and their relatively high carrier mobility of the A^2B^6 semiconductor compounds made them promising materials in the use of electronic and optoelectronic devices, especially for photovoltaic applications [3].

There are many methods for producing nanoclusters from a compound of A^2B^6 semiconductors. Among them, template methods [4-7] are most widely used for the preparation of nanowires or nanotubes with high, precisely controlled aspect ratios. Chemical deposition [8], sol-gel deposition [9] or the most widely used, electrochemical deposition can fill the pores of the template with various substances.

At present, considerable efforts are directed to the synthesis and study of nanoclusters in SiO_2/Si track templates.

Synthesis of metal and semiconductor clusters is carried out by deposition into nanoporous templates - SiO_2/Si patterns, since silicon is the main material for modern electronics. SiO_2/Si is a well-studied structure, fully compatible with silicon technology. SiO_2/Si is a well-studied structure, fully compatible with silicon technology. To create nanopores, irradiation with fast heavy ions (FHI) is used when latent tracks are created, and subsequent processing in the etchant leads to the formation of a system of nanochannels [10-14]. Amorphous silicon dioxide irradiated by FHI may become an alternative to polymeric film materials from which track membranes are currently made.

This article presents the results of obtaining CdTe nanocrystallites by chemical deposition, and the study of the main crystalline characteristics of the samples.

Experimental part

It was found that krypton and xenon are the best ions for track formation in SiO_2/Si structures. In our exposures, we used xenon ions with an energy of 200 MeV, with rather low fluences of 10^7–10^8 ions/cm^2. With such fluence, the tracks do not overlap, which makes it possible to obtain a fairly uniform distribution of the tracks over the surface and to obtain the required nanopore diameter during etching, and a sufficiently low background of radiation defects is also observed.

The structure of a-SiO_2/Si-n or p-type was made by thermal oxidation of a silicon substrate (Si – n type or p-type) in a humid oxygen atmosphere at 900°C. The thickness of the oxide layer according to ellipsometry was 700 nm. Samples were made with dimensions of 5x5 mm and 20x20 mm.

Chemical etching of n and p-type SiO_2/Si samples was carried out in 4% aqueous HF solution at room temperature for 20 minutes. The etchant included m(Pd)=0.025 g. Before etching the tracks, ultrasonic cleaning of the sample surface in isopropanol was carried out for 15 minutes in an ultrasonic cleaner 6.SB25-12DTS. After treatment in HF, the samples were washed in deionized water (18.2 MΩ). Next, images of a truncated cone with a vertex cut were obtained using a JSM-7500F scanning electron microscope.

X-ray diffraction analysis was performed on a D8 ADVANCE ECO X-ray diffractometer using an X-ray tube with a Cu anode in the angular range of 2θ 30°-110° with a step of 0.01°. To identify the phases and to study the crystal structure, the software BrukerAXSDIFFRAC.EVAv.4.2 and the international database (ICDD PDF-2) were used.

Results and discussions

Chemical deposition of CdTe in n- and p-type templates using a sulfate solution 1M $CdSO_4$ + 1mM TeO_2 was performed within 1 hour at T = 298 K and T = 343 K.

Figure 1, 2, 3 shows the SEM images of the deposited nanopores. The nanopore diameter of n-

type SiO_2/Si samples at a nominal temperature is 600±6 nm (Figure 1) and p-type - 389±6 nm (Figure 2), as well as the diameter of n-type SiO_2/Si samples at T = 343 K has values of about 692±10 nm (Figure 3).

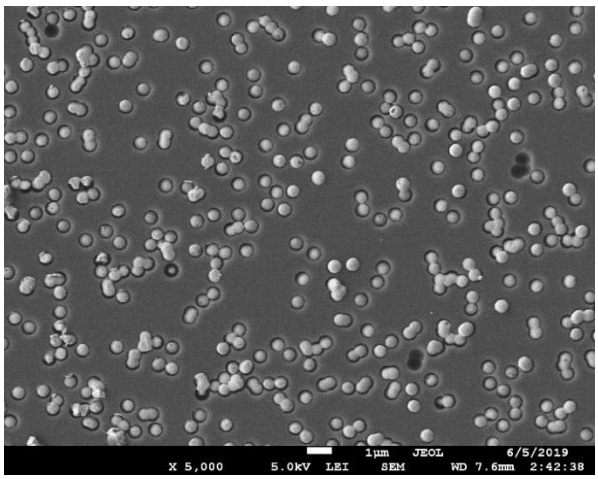


Fig. 1. SEM images of the surface of the n-type template after CdTe CD at T = 298 K

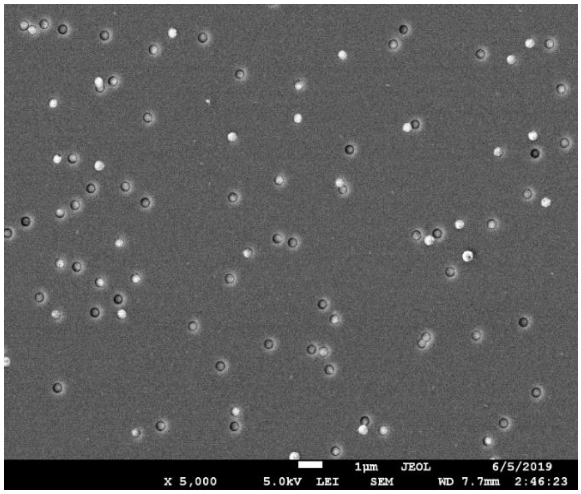


Fig. 2. SEM images of the surface of the p-type template after CdTe CD at T=298 K

To identify the crystal structure of CdTe nanoclusters, X-ray structural analysis of samples with Si -n -type substrate was performed, which showed that cadmium telluride nanocrystals of the cubic phase of the F-43m(216) space group and the hexagonal phase were formed.

X-ray diffraction for samples during chemical deposition is characterized by the presence of a pronounced peak at 2θ = 40.345. It corresponds to the crystallographic direction (220) that, as in [15, 16], CdTe nanocrystals have a cubic structure with a spatial lattice size of a = 6.31817 Å (Figure 4). It should be noted that the deposition was at room temperature. A change in the conductivity of the substrate (Si-p-type) causes only cadmium oxide to precipitate at room temperature. An increase in the deposition temperature leads to the formation of cadmium oxide and only it in the n-type template (Figure 5, 6).

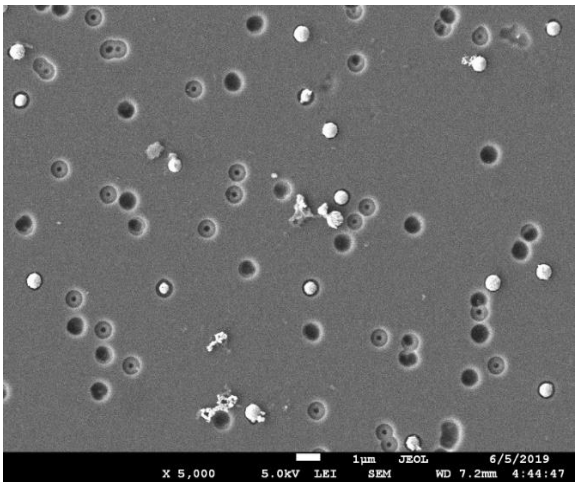


Fig. 3. SEM images of the surface of the n-type template after CdTe CP at T=343 K

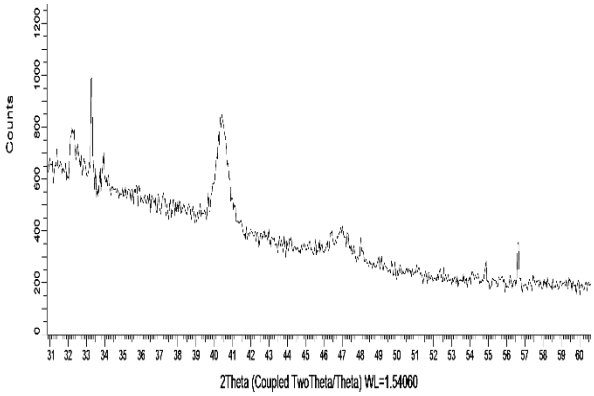


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdTe and CdO samples obtained from a sulfate solution at T = 298 K

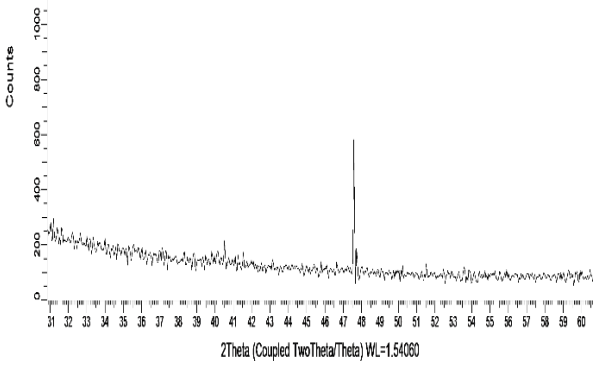


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of CdO samples obtained from a sulfate solution at T = 298 K

Thus, we see the influence of both the type of substrate and the deposition temperature on the appearance of the obtained nanocrystals. An increase in the temperature of the sulfate solution in the air is accompanied by a loss of mass, which is associated with the evaporation of volatile Te [17]. Thus, according to the X-ray diffraction analysis at 373 K, the formation of CdTe nanocrystallites is not observed.

Analysis of X-ray diffractograms allowed us to create a table that presents the main crystallographic characteristics of the samples obtained from the sulfate solution (Table 1).

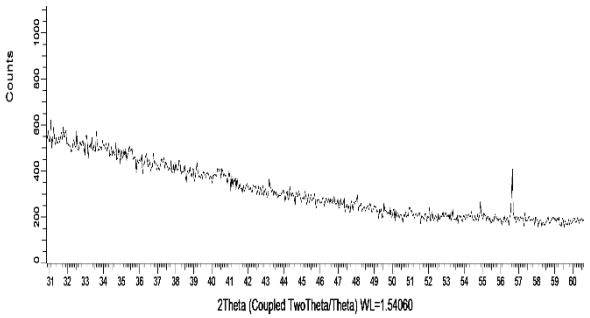


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of CdO samples obtained from a sulfate solution at T = 343 K

Conclusions

This article presents the results of chemical deposition of CdTe in SiO_2 / Si n- and p-type templates using sulphate solution.

As can be seen from the presented data, the use of sulfate solution allows to obtain nanocrystals of both cadmium tellurium and cadmium oxide.

In addition, it should be noted that there is an amorphous phase everywhere, in percentage terms its content is less crystalline.

Table 1. Crystallographic characteristics of CdTe sulphate according to XRD results

Phase	Space group	(hkl)	2θº	d, Å	L, nm	Cell parameter, Å	Degree of crystallinity,%	FWHM	Content of the phase,%
n-type - 298 K									
CdTe	F-43m(216)	220	40.345	2.23375	13.71	a=6.31817	54	0.686	68.4
		311	46.964	1.93321	9.10			1.057	
CdO	P63mc(186)	002	32.184	2.77904	24.31	a=3.54588, c=5.72256		0.378	31.6
		101	33.312	2.68746	89.03			0.103	
		103	56.628	1.62406	96.51			0.104	
p-type - 298 K									
CdO	P63mc(186)	311	47.528	1.91157	154.90	a=3.57642, c=5.71561	56	0.0.062	100
n-type -343 K									
CdO	P63mc(186)	103	56.591	1.62505	125.29	a=3.56465, c=5.72368	61	0.080	100

References

1. Antonio Arce-Plaza, Fernando Sánchez-Rodriguez, Maykel Courel-Piedrahita, Osvaldo Vigil Galán, Viviana Hernandez-Calderon, Sergio Ramirez-Velasco et al. CdTe Thin Films: Deposition Techniques and Applications, Chapter 7, DOI: 10,5772 / intechopen.79578.
2. Bonnet D., Meyers P.V. Cadmium-telluride – Material for thin film solar cells. *J. Mater. Res.*1998; 13: 2740-2745.
3. Ion L., Enculescua I., Antohe S. Physical properties of CdTe nanowires electrodeposited by a template method, for photovoltaic applications. *Journal of optoelectronics and advanced materials* 2008; 10(11): 3241 – 3246.
4. Martin C.R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* 1994; 266(5193): 1961-1966.
5. Fert A., Piraux L., Magn.&Magn J. Magnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1999; 200 (1-3): 338-358.
6. Enculescu I., Siwy Z., Dobrev D., Trautmann C., Toimil-Molares M.E., Neumann R., et al. Copper nanowires electrodeposited in etched single-ion track templates. *Applied Physics A* 2003; 77(6); 751–755.
7. Enculescu I., Sima M., Enculescu M., Enache M., Ion L., Antohe S., Neumann R. Deposition and properties of CdTe nanowires prepared by template replication. *Phys. stat. solidi (b)* 2007; 244(5): 1607-1611.
8. Huang L., Wind S.J., O'Brien S.P. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes from an ordered mesoporous silica template. *Nano Letters* 2003; 3: 299-303.
9. Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R. Sol−Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures. *Chemistry of Matererials* 1997; 9(3): 857-862.
10. Vlasukova L.A., Komarov F.F., Dauletbekova A.K, Akilbekov A.T., Yuvchenko V.N. Production of nanoporous materials based on the structure of SiO_2/Si and Si_3N_4/Si by etching ion tracks. Breakthrough technologies and innovations in the economy of Belarus and Kazakhstan: a collection of materials of the scientific and practical conference, (Minsk, 2013. P.3.)
11. Vlasukova L., Komarov F., Yuvchenko V., Dauletbekova A., Akilbekov A. Simulation of latent track parameters for SiO_2 and Si_3N_4irradiated with swift ions. Radiation interaction with materials: fundamentals and applications: program and materials of 5th International conference – Kaunas. 2014. P.230-234.
12. Al'zhanova A., Dauletbekova A., Komarov F., Vlasukova L., Yuvchenko V., Akilbekov A. et all Peculiarities of latent track etching in SiO_2/Si structures irradiated with Ar, Kr and Xe ions. *Nucl. Instr. and Meth*. B 2016; 374: 121 - 124.
13. Vlasukova L., Komarov F., Yuvchenko V., Baran L., Milchanin O., Dauletbekova A. et all. Etching of latent tracks in amorphous SiO_2 and Si_3N_4: Simulation and experiment. *Vacuum* 2016; 129: 137 - 141.
14. Fink D., Chadderton L.T., Hoppe K., Fahrner W.R., Chandra A., Kiv A. Swift-heavy ion track electronics (SITE). *Nucl. Instr. and Meth. B.* 2007; 261: 72.
15. Hripunov G.S. Structural mechanisms for optimizing the photovoltaic properties of CdS / CdTe film heterosystems. *Semiconductor Physics and Engineering* 2005; 39 (10): 1266-1270.
16. Razykov T.M., Azimhodjaev Kh.E., Kuchkarov K.M., Sato K., Shumitsu T. The composition of the composition of the crystal structure of CdTe films made by chemical molecular beam deposition. *Solar technology* 2003; 2: 72-74.
17. Gunchenko N.N., Dronova G.N., Maksimova I.A., Mironova I.A., Pavlova V.N., and Pevtsova N.I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1988; 24(36).

FLUORESCENCE PROPERTIES OF SILVER NANOCLUSTERS SYNTHESIZED IN SURFACE-GRAFTED POLYMER TEMPLATE

A.A. Gorbachev, O.N. Tretinnikov
B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Fluorescent silver nanoclusters were obtained and fixed in a nanolayer of poly(acrylic acid) grafted to the surface of polypropylene films via template-based photochemical synthesis. Fluorescence spectra study shows dependence of fluorescence intensity on the graft density of poly(acrylic acid). Obtained nanoclusters show high sensitivity to Hg^{2+} ions unlike other heavy metal ions, which makes them promising selective mercury sensors. Long-time storage at room conditions study shows that higher graft density provides better protection for clusters (up to 80 days).

Keywords: fluorescence; nanoclusters; silver; template synthesis; surface immobilization; mercury; sensors.

Introduction

Noble-metal (Ag, Au, Cu) nanoparticles smaller than 2 nm in size exhibit fluorescence in the visible and near-IR regions [1]. These particles are usually called “nanoclusters” (NCs) to distinguish them from metal nanoparticles that have larger sizes and do not fluoresce. Metal NCs are synthesized in aqueous solutions of corresponding metal ions and template molecules represented by some synthetic and natural polyelectrolytes [2]. Polyelectrolyte macromolecules immobilize metal ions, restrict the size of growing NCs, and protect them from aggregation and sedimentation. In recent years, thus-obtained aqueous solutions of silver and gold NCs have been the objects of numerous studies as a nontoxic and efficient alternative of fluorescent semiconductor nanocrystals (quantum dots) for biomedical markers, visualizers, and test systems [3].

Immobilization of fluorescent NCs on solid substrates opens new possibilities in the field of materials for chemical and biological sensors, optical information recording, and electroluminescent devices [4]. Recently we have proposed a method of irreversible immobilization of fluorescent silver NCs on a solid substrate by their synthesis in a template polymer, poly(acrylic acid) (PAA) obtained by surface grafting polymerization, as a result of which each polymer chain is chemically bound by one of its ends to the substrate [5]. An important specific feature of surface-grafted polymers is the dependence of their structure and properties on the grafting density. Taking the aforesaid into account, we cannot exclude that the optical properties of NCs synthesized at different PAA grafting densities may be different. The present work is devoted to the study of this question. Also, possible effects of heavy metal ions on the fluorescence of NCs are investigated.

Experimental section

We used acrylic acid (AA) and benzophenone (BP) from Sigma-Aldrich (Germany) with a purity of no less than 95%. The silver nitrate purity was 99.9%. All reagents were used without additional purification. A polypropylene (PP) film that was 40 μm thick was purified by extraction with acetone in a Soxhlet apparatus.

To obtain surface-grafted PAA, a photoinitiator (BP) was first deposited on the surface of the PP film from a 5% solution in acetone; then, the film’s surface was coated by a thin layer of 20% AA aqueous solution, covered by a quartz plate, and irradiated for a particular time by UV light with a wavelength of 365 nm and a power density of 70 mW/cm^2 from a homemade source based on light-emitting diodes. Then, the film was washed in distilled water for 5 h with continuous stirring and dried in air. Graft densities (G) were obtained from FTIR spectra [6].

Conversion of PAA into sodium acrylate were held by dipping grafted films into 0,1 M NaOH for 20 min with continuous stirring.

To obtain silver NCs, we fixed the PP film, one side of which was preliminarily modified by surface-grafted PAA, on the bottom of a Petri dish so that the modified surface faced up, poured a silver nitrate solution in deionized water (0.1 mol/L) in the dish, covered the dish with a lid, and then kept the dish in the dark for 20 min and exposed to UV radiation with a wavelength of 365 nm and a power density of 50 mW/cm^2 for 8 min. After this, the film was washed in distilled water for 1 min with continuous shaking, rinsed in a new portion of water, and dried in air.

In the study of the heavy metal ions influence on Ag NCs fluorescence, 0.02 ml solutions of mercury (II) acetate and chromium (III), cadmium (II) and nickel (II) nitrates ($C=10^{-5}$ M) were dripped and dried on the grafted films with Ag NCs.

Fluorescence spectra were measured with a SDL-2 (graft density dependence) and Fluorolog-3 (heavy ion influence study) spectrofluorimeters. The excitation and recording axes were oriented at 90° to each other; the angle between the studied film surface and the recording axis was 30°. Excitation wavelength (λ_{ex}) was 485 nm.

Results and discussion

Fig. 1 shows the fluorescence spectra (λ_{ex}=485 nm) of Ag NCs synthesized on the surface of PAA-grafted PP films with various graft densities by their UV irradiation in an aqueous AgNO3 solution. Spectral data indicates that the fluorescence intensity monotonically increases with increasing grafting density, while the fluorescence band position and shape almost do not change and its maximum lies at 765 ± 15 nm for all films. The increase in the fluorescence intensity with increasing G can be explained by the fact that, by increasing the grafted polymer amount, we increase the number of carboxyl groups, which are the centres of NCs nucleation and growth. As a result, a larger amount of fluorescent NCs is formed in samples with a higher grafting density. Stable position of the fluorescence band can be considered evidence of the independence of the size of synthesized NCs on the PAA grafting density.

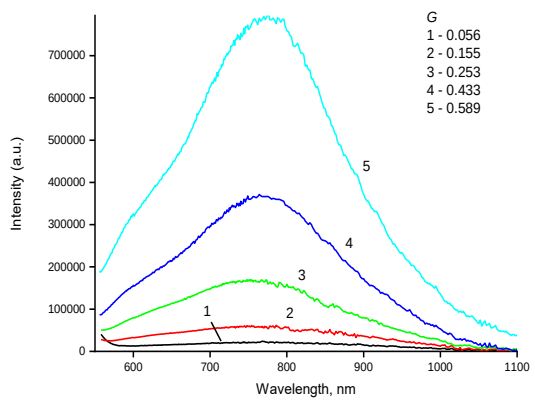


Fig. 1. Fluorescence spectra of Ag NCs synthesized in surface-grafted PAA on PP films with various graft densities (G)

Fig. 2 shows the influence of Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} and Hg^{2+} ions on Ag NCs fluorescence. As it is seen from the represented data, application of mercury ions solution with a concentration of 10^{-5} M leads to significant fluorescence quenching, whereas other heavy metal ions with the same concentration have no effect on the fluorescence.

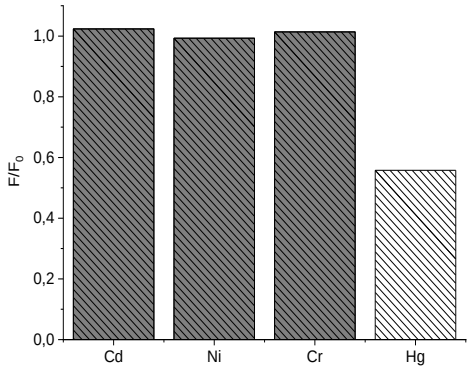


Fig. 2. Effect of different heavy metal ions on the fluorescence emission of Ag NCs. F and F_0 are fluorescence intensities at 750 nm before and after application of 10^{-5} M solutions of the ions

One important factor for practical applications of NCs is stability of their fluorescence properties during long storage. Table 1 presents data on the fluorescence stability of silver NCs synthesized in surface-grafted PAA with intermediate and high graft densities during storage in the dark at room conditions. It is seen that the fluorescence of the sample with an intermediate grafting density decreases more than twofold after 80-day storage, while the intensity of the sample with a high grafting density almost does not change.

Table 1. Fluorescence intensity of silver NCs (I_t) at different storage times (t) normalized to the initial intensity (I_0) for two PAA grafting densities (*G*)

G (a. u.)	*t* (days)		
	2	7	80
	I_t/ I_0		
0.38	0.72	0.66	0.38
0.62	0.99	0.98	0.96

Grafted PAA forms dense compact structure due to strong hydrogen bonds between carboxylic groups [7]. NCs, synthesized in PAA appear to be “caged” between polymer chains, which preserve them from degradation, aggregation and oxidation. To prove this assumption, the effect of hydrogen bonds in the grafted template was excluded by synthesis of Ag NCs under the same condition on the films with surface=grafted poly(sodium acrylate). Fig. 3 shows fluorescence spectra of this sample obtained after 1 and 30 day storage under room conditions. After 1 day storage NCs shows bright intensive fluorescence with maximum at 790 nm. After 30 day storage fluorescence vanishes, which indicates NCs degradation.

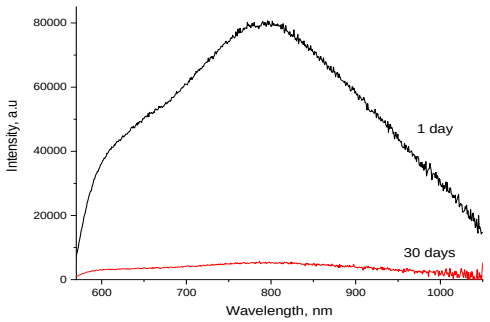


Fig. 1. Fluorescence spectra of Ag NCs synthesized in surface-grafted sodium acrylate on PP films after 1 and 30 days storage

Conclusions

Highly fluorescent Ag NCs irreversibly bound to PAA-grafted plastic substrates have been obtained, and the influence of graft amount on the NCs optical properties were studied. Under identical conditions, a larger number of fluorescent NCs are formed in samples with a higher grafting density. Also high G provides high fluorescence stability up to 80 days. Synthesized Ag NCs show perfect sensibility and selectivity as Hg^{2+} detectors.

References

1. Peyser L.A., Vinson A.E., Bartko A.P., Dickson R.M. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters *Science* 2001; 291(103):103-106.
2. Shang L., Dong S., Nienhaus G. U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications *Nano Today* 2011; (6):401.
3. Xu H., Suslick K.S. Sonochemical synthesis of highly fluorescent Ag nanoclusters *Adv. Mater.* 2010; (22): 1078.
4. Choi S., Dickson R. M., Yu J. Developing luminescent silver nanodots for biological applications *Chem. Soc. Rev.* 2012; (41):1867.
5. Kunwar P., Hassinen J., Bautista G., Ras R.H.A., and Toivonen J. Sub-micron scale patterning of fluorescent silver nanoclusters using low-power laser *Scientific reports* 2016; (6): 23998.
6. Gorbachev A.A., Sheypak T.M., Pershukevich P.P., Treinnikov O.N. Fluorescent Silver Nanoclusters Irreversibly Bound to Plastic Substrates. “Proc. of int. conf. Nanomeeting-2017”. (May 30 – June 2, 2017), Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2017. P. 327-330.
7. Sheipak T.M., Gorbachev A.A., Tretinnikov O.N. Sorption of Zinc Ions by a Nonwoven Polypropylene Material Modified with Poly(acrylic acid) Grafted to the Fiber Surface: The Role of Grafting Density and Hydrogen Bonds *Polymer Science, Series A* 2018; 60(4); 459–463.

STUDY OF THE EFFECT OF POTENTIAL DIFFERENCE ON THE PHASE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED FILMS BASED ON CdSe

A. Omarova, K.K. Kadyrzhanov
L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan
aliya_omarova_110591@mail.ru, kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

The paper presents the results of a study of the effect of the difference in the applied potentials on the structural properties and phase composition of thin CdSe films obtained by the method of electrochemical synthesis. It has been established that a change in the difference of the applied potentials leads to a change in the morphology of the thin films obtained, as well as a reorganization of the phase composition, which can later be used in the practical application of these films.

Keywords: nanostructures; thin films; semiconductors; nanomaterials.

Introduction

One of the most rapidly developing areas of research today is the area of research of nanostructured films and devices based on them, since superfine dispersed structures cause a significant improvement, and in some cases, a fundamental change in the properties of materials [1]. Recently, a significant interest in the production of thin CdSe films by an electrochemical method has increased again [2, 3]. This is explained by the fact that the electrochemical method has a significant advantage over other methods. Differing in technological simplicity, it allows changing the electrolysis mode and electrolyte composition to change the composition, quality and properties of the films obtained. In addition, interest in CdSe is due to the great prospects for the use of such films in various areas of the semiconductor industry, primarily in the manufacture of solid-state solar cells, as well as photovoltaic and photoelectrochemical cells [4]. In most cases, the deposition is carried out on thin dielectric or metal substrates [5–8], since they are widely used in engineering, in particular, in the conversion of solar energy into electrical energy. The main attention is paid to the study of morphology and crystal structure, growth rate and photovoltaic characteristics of the films obtained.

Experimental part

Polyethylene terephthalate-based dielectric templates that have a high chemical and thermal resistance to various factors were used as substrates. To increase adhesion during synthesis, polymer templates were preliminarily subjected to chemical etching in a solution of sodium hydroxide (2.2 M) at a temperature of 85 ± 2 ° C for 180 sec. As a result of etching, the roughness degree increases from 1.2 nm to 5-10 nm, which further serves as activation centers for the growth of nanostructured films. Electrolyte composition for synthesis: 0.5 M $CdSO_4$, 5mM SeO_2. The range of applied potentials ranged from 1.0 to 2.0 V, with a step of 0.25 V.

Results and discussion

Figure 1 shows the SEM images of the films obtained.

As can be seen from the presented SEM images with a potential difference of 1.0 V, the structure of the synthesized films consists of sphere-like particles whose average size is 50-100 nm. An increase in the potential difference to 1.25 V leads to the formation of diamond-shaped and dendriform-like structures on the surface of the films, the presence of which is due to the occurrence of overvoltages during the synthesis process. An increase in the potential difference of 1.5 V and above leads to the formation of spherical particles in the film structure whose average size varies from 500 to 700 nm.

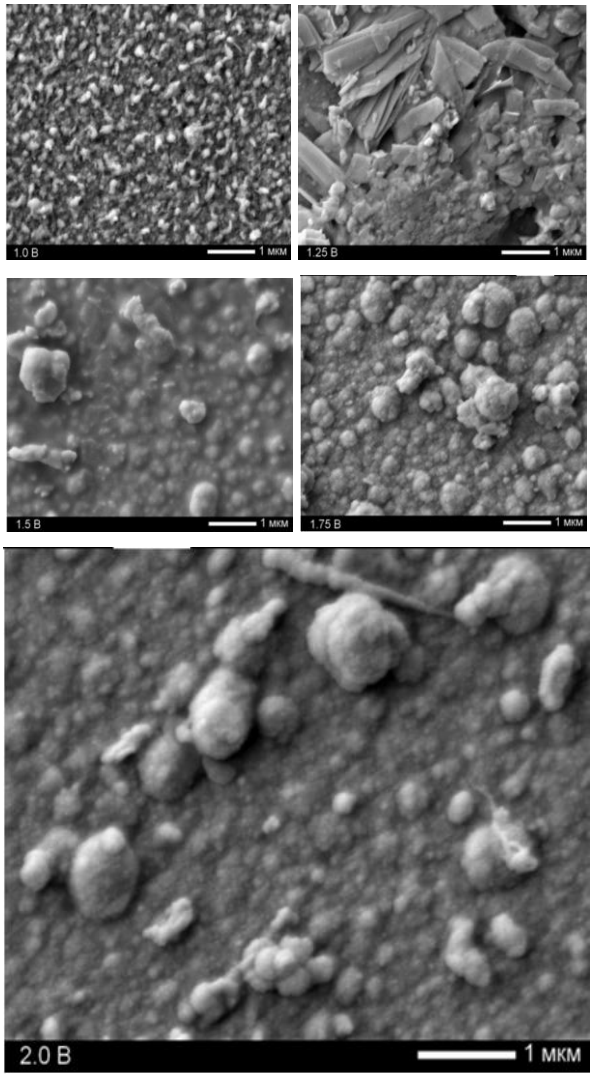


Fig. 1. SEM - images of synthesized films

To determine the effect of the difference of the applied potentials on the elemental composition of the

synthesized films, the method of energy dispersive analysis was applied. Table 1 presents data on changes in the concentration of cadmium and selenium in the structure of thin films.

Table 1. Data of elemental composition

The difference of the applied potentials, V	The concentration of cadmium, %	The concentration of selenium, %
1.0	43.1±1.7	56.9±2.3
1.25	50.2±2.1	49.8±2.5
1.5	51.4±2.6	48.6±2.4
1.75	57.6±3.1	42.3±2.6
2.0	60.2±3.2	39.8±2.1

As can be seen from the presented data, an increase in the difference in the applied potentials leads to an increase in the concentration of cadmium in the structure of the films.

To determine the effect of the difference of the applied potentials on the structural characteristics of the films under study, the method of retinal-structural analysis was applied. Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns of the studied samples.

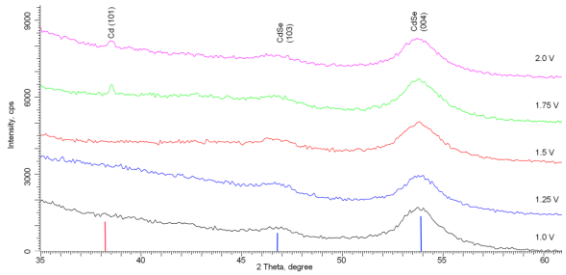


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of thin CdSe films

As can be seen from the presented data, the form of diffraction patterns indicates X-ray diffraction on polycrystalline nanoscale structures (low intensity and wide diffraction lines). With a potential difference of 1.0–1.5 V, the structure of the films obtained is a single-phase CdSe structure with a hexagonal type crystal lattice with a selected textural direction (004). An increase in the potential difference above 1.5 V leads to the formation of new diffraction maxima in the structure characteristic of the Cd phase with a hexagonal type crystal lattice. In this case, the appearance of a second phase in the structure leads to an increase in the degree of crystallinity and a decrease in the concentration of dislocation defects that occur in the structure during the synthesis process.

Conclusions

Thus, by changing the difference of the applied potentials, it is possible to change both the morphology of the obtained thin films, and the crystal structure and phase composition, which can later be used in practical application of these films.

References

1. Dukenbayev K., et al. Study of the effect of irradiation with Fe 7+ ions on the structural properties of thin TiO 2 foils. *Materials Research Express* 2019; 6(4): 144-151.
2. Dauletbekova A., et al. Synthesis of ZnO nanocrystals in a-SiO2/Si ion track templates. *Surface and Coatings Technology* 2018; 355: 11-15.
3. Kaliekperov M., et al. Study on changes in structural properties of Ni/Cu dendrites under irradiation by He-particles. Materials Research Express 2018; 5(3): 035054.
4. Xiao Fei, et al. High-temperature thermodynamic properties of nanocrystalline CdSe thin film. *Surface Engineering* 2018; 34(9): 705-710.
5. Kaliekperov M.E., et al. Radiation Stability of Copper Films under Irradiation with He 2+ Ions. *High Energy Chemistry* 2018; 52(5): 419-422.
6. Kenzhina I.E., et al. Synthesis and properties of Cu/CuO nanostructures obtained by electrochemical deposition. *Materials Research Express* 2018; 5(3): 035052.
7. Mukhambetov D.G., et al. Influence of Space Charge During the Oxidation of Metal Surfaces. *Oxidation of Metals* 2018; 90(3-4): 515-526.
8. Kaniukov E., et al. Growth mechanisms of spatially separated copper dendrites in pores of a SiO2 template. *Philosophical Magazine* 2017; 97(26): 2268-2283.

STRUCTURAL AND EMITTING PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOCRYSTALS SYNTHESIZED BY HIGH-FLUENCE ION IMPLANTATION

I. Parkhomenko[1)], L. Vlasukova[1)], F. Komarov[2), 3)], M. Makhavikou[2)], O. Milchanin[2)], Elke Wendler[4)], C. Ronning[4)], M. Zaph[4)], D. Korolev[5)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by*
[2)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, m.mohovikov@gmail.com, milchanin@tut.by*
[3)]*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia, komarovf@bsu.by,*
[4)]*Friedrich-Schiller University Jena, Jena, Germany, elke.wendler@uni-jena.de*
[5)]*Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia, Dmkorolev@phys.unn.ru*

Samples of SiO_2(600 nm)/Si have been implanted with Zn ions (140 keV, 5×10^{16} cm^{-2}) and O ions (50 keV, 5×10^{16} cm^{-2}) at room temperature and afterwards annealed at 750ºC for 120 min in air ambient. The Zn depth distribution profiles of the implanted and annealed samples were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The structural and light emitting properties of the annealed samples were studied using TEM in "plan-view" geometry as well as electron micro-diffraction and photoluminescence (PL) at low (4 K) and room temperatures. The RBS analysis has revealed the bimodal shape of the Zn concentration profile. TEM analysis shows a non-uniform Zn-based cluster size distribution after annealing. The near-surface (0-60 nm) layer contains small clusters (2-11 nm). The large clusters (up to 35 nm) and clusters covered with oxide shells as well as and the secondary defects have been formed in the depth of 60-120 nm. The deepest implanted layer (120 - 200 nm) layer contains small nanoclusters with sizes of 5-10 nm. The crystal structure of the synthesized ZnO clusters is confirmed by the presence of narrow rings in diffraction patterns. Room-temperature PL spectrum exhibits the intensive deep level emission (DLE) in visible spectral range with dominant orange band (2.1 eV) and sharp weak near band edge (NBE) emission at 3.244 eV. At low-temperature (4.2 K) UV band dominates in PL spectrum which consists of two intense peaks at 3.324 and 3.274 eV and some narrow bands in blue-violet range attributed to phonon replicas of these bands. The crucial role of oxygen interstitials in radiative recombination is discussed.

Keywords: SiO_2 films; zinc oxide; annealed in air; ion implantation; transmission electron microscopy; photoluminescence.

Introduction

Nanostructures of ZnO have recently attracted attention due to their unique semiconducting, optical, piezoelectric and pyroelectric properties. To develop novel nanoscale devices based on ZnO nanostructures they should be embedded in transparent matrix like silica, glass or Al_2O_3. It can be successfully realized by sol-gel technique [1, 2], reactive magnetron sputtering [3] and ion implantation [4, 5]. The latter method has some advantages as clean process, high chemical stability, possibility to control concentration and depth of embedded nanoparticles. In addition, this technique is entirely compatible with current semiconductor industry.

To date, the regimes of implantation and subsequent annealing of implanted layers for syntheses Zn, ZnO and Zn_2SiO_4 were tested. However, there are still a number of concerns about defect states in synthesized nanoclusters. In ion beam synthesis process, impurity concentration, annealing regimes, interaction with matrix effect on growth parameters and, in turn, defect composition of formed clusters. The understanding of defect type and their role in carrier recombination process is important for future optoelectronic and spintronic application of ion-beam synthesized ZnO nanocrystals. Low-temperature photoluminescence (PL) is the best method of defect structure analysis. There are only a few reports on low-temperature ZnO nanocrystals synthesis in silica matrix by ion implantation [4, 5]. However, the study [4] did not convey insight into the nature of defects responsible for bound-exciton lines observed in low-temperature PL spectra.

In this work, we present the results of room and low-temperature luminescence in full visible spectral range studies accompanied by the structural peculiarities of ion beam synthesized ZnO nanocrystals.

Experimental

The initial sample SiO_2/Si structures were cut from the thermally oxidized Si-substrates. The thickness of the SiO_2 layer as measured by transmission electron microscopy in cross-section geometry (XTEM) was 600 nm. This sample was implanted at room temperature with 140 keV-Zn ions to the fluence of $5\times10^{16}cm^{-2}$ and 50 keV-O ions to the fluence of 5×10^{16} cm^{-2}. Afterwards, the sample was annealed at 750 ºC for 120 min in air ambient.

The Zn concentration depth distributions of the implanted and annealed samples were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) using 1.5 MeV He^+ ions. The fit of experimental RBS spectra to simulated ones was carried out by SIMNRA code. The structural investigations and phase analysis of the annealed sample was carried out using TEM in the "plan-view" geometry as well as electron micro-diffraction (SAD). Photoluminescence spectra were recorded at low (4 K) and room temperature in the energy range of 1.77 – 3.54 eV. The 3.81 eV (325 nm) emission line of continuous wave He-Cd laser was used for excitation.

Results

Figure 1 shows the simulated (SIMNRA-2010) and calculated from experimental RBS spectra Zn concentration profiles in the implanted silica layer. Oxygen concentration profiles are not shown because O as light atom is very difficult to determine by RBS.

For the as-implanted sample, the maximum of zinc concentration (6.5 %) is located at the depth of 115 nm. The comparison of simulated and calculated spectra gives a Zn impurity loss of 33 %. It should be noted, the small separate concentration maximum (2%) is observed at the depth of 70 nm. Subsequent annealing (750 °C, 120 min) does not result in a noticeable change in the concentration distribution.

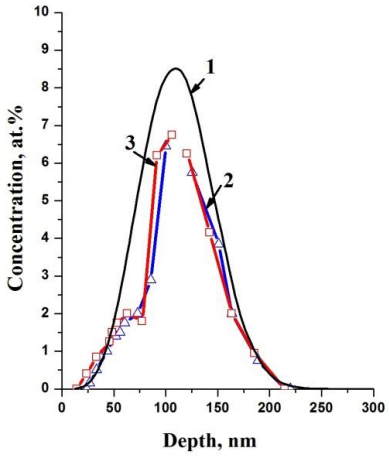


Fig. 1. The depth distribution of Zn (given in at. %) simulated (SRIM-2010) (1) and calculated from RBS spectra for the as-implanted (2) and annealed (3) implanted films

Figure 2 shows plan-view TEM images of the nanoclusters synthesized in the silica after implantation with subsequent annealing. The Gaussian-like depth distribution of the implanted impurities results in non-uniform cluster size distribution after annealing. To demonstrate this, TEM images have been taken at different depths of the sample. The near-surface (0-60 nm) layer (Fig. 2 a) contains small clusters (2-11 nm). The largest clusters (30–35 nm) have been formed in the middle of the implanted layer (Fig. 2 b). Some of these clusters are covered with oxide shells (Fig. 2 d). Also, the secondary defects (stacking faults, twin boundaries) are registered inside some of them. The deepest implanted layer (from 120 to 200 nm) contains small nanoclusters with sizes of 5-10 nm (Fig. 2 c). The crystal structure of the synthesized ZnO clusters is confirmed by the presence of narrow rings in diffraction patterns attributed to (100), (101), (110) and (103) crystal planes of ZnO (Fig. 2 e).

Figure 3 shows PL spectra registered at room temperature and at 4.2 K. Room-temperature PL spectrum exhibits the intensive deep level emission (DLE) in visible spectral range with dominant orange band (2.1 eV) and sharp weak near band edge (NBE) emission at 3.244 eV that characteristic of ZnO NCs emission. It is attributed to ZnO free exciton recombination at room temperature. For nano-ZnO embedded in silica matrix such UV band was registered in spectral range 3.10-3.36 [4, 6, 7]. Different position of this band is explained by quantum confinement, stress, self-absorption effects as well as exciton-phonon coupling [8]. One can see that the more intense visible emission is mainly composed of two PL bands. A relatively weak band at spectral range 2.3–2.7 eV is characteristic green emission of ZnO nanoparticles [7].

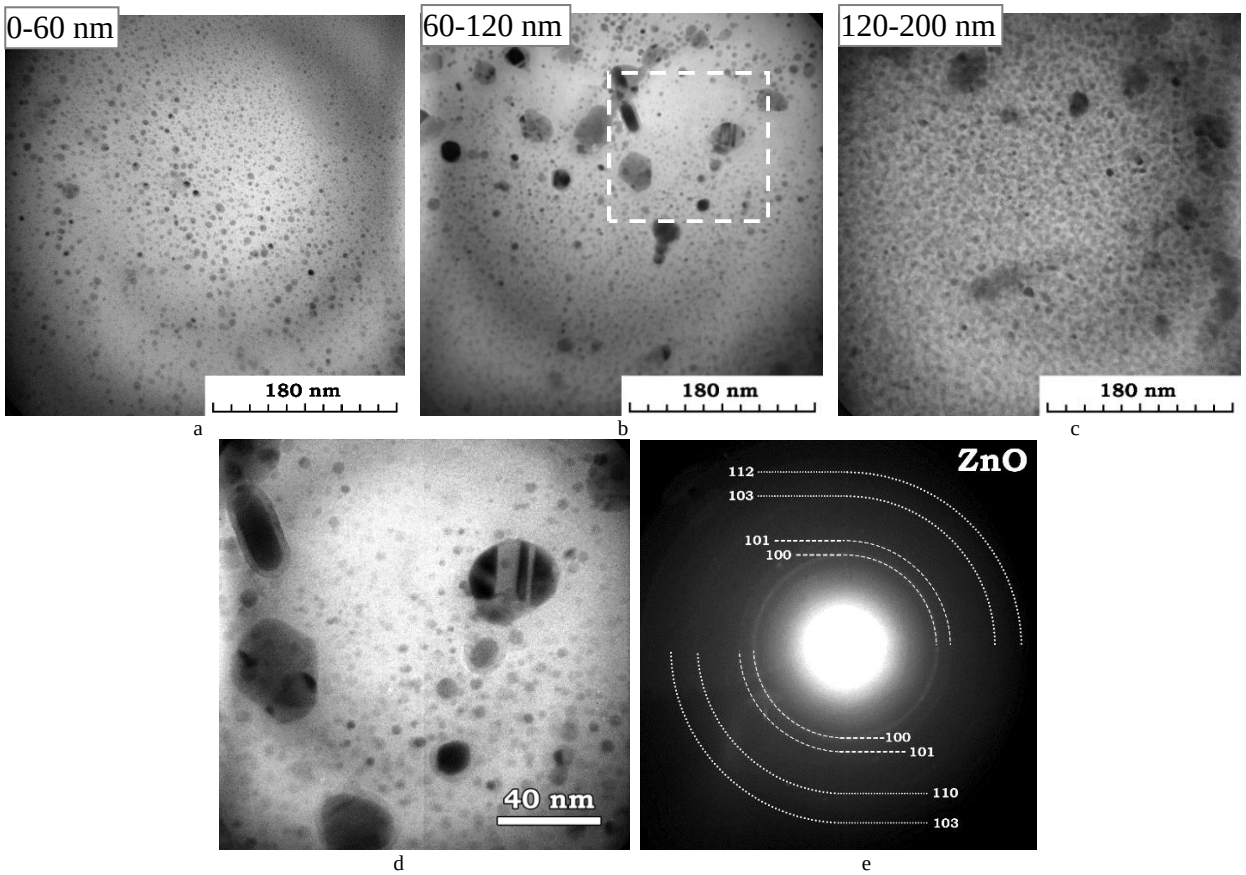


Fig. 2. TEM images (a-d) and electron diffraction pattern (e) of the annealed implanted silica film at the depth of (0–60) nm (a), (60–120) nm (b, d) and (120–200) nm (c). Fig. 2 d shows the enlarged highlighted area in Fig. 2 b.

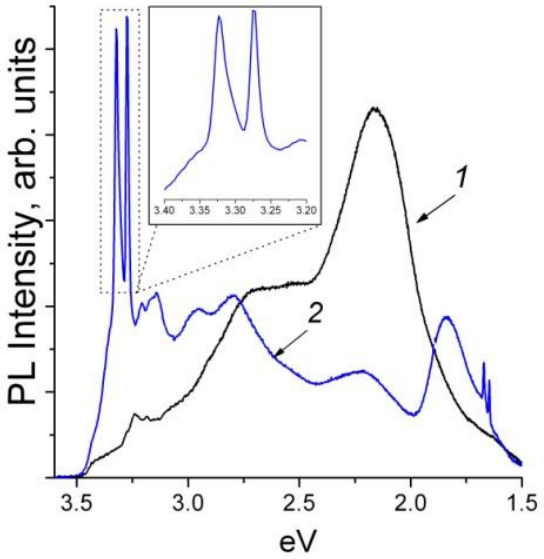


Fig. 3. PL spectra at room (1) and low (4.2 K) (2) temperatures of ZnO nanocrystals in silica matrix. Inset shows exciton lines in UV spectral range.

This emission is attributed to different types of defects such as Zn and oxygen vacancies, interstitial Zn, surface state etc. The literature indicates that such orange emission is observed when oxygen rich ZnO-growth condition occurs. For example, in the Ref. [7] the visible emission from annealed Zn-implanted SiO_2 samples have shifted from green to red spectral range when annealing atmosphere had been changed from nitrogen to oxygen. Based on the finding from Refs [10] devoted to formation of ZnO films, it can be concluded that annealing under O_2 ambient results in the formation of O_i defects. In our case, additional implantation of oxygen creates conditions favourable for the formation of O_i defects.

At low-temperature (4.2 K) UV band dominates in PL spectrum. It consists of two intense peaks at 3.324 and 3.274 eV (shown in inset) and some narrow bands in blue-violet range attributed to the phonon replicas of these bands. According to the literature data, low temperature ZnO NCs emission usually occurs through recombination of excitons bonded to donors. In the present case, the UV emission can be assigned with donor and acceptor bound excitons. It should be noted that our PL spectrum at low temperature is like a spectrum of ZnO NCs synthesized by implantation of ZnO^+ molecular ions in silica matrix [11]. Taking into account interpretation of room temperature spectra, oxygen interstitials are responsible for acceptor levels, while vacancies and interstitial Zn formed donor levels.

Conclusions

In summary, the embedded impurity distribution, structural and light emitting properties of "SiO_2+Zn+O-based NCs" composite created via high-fluence zinc and oxygen ion implantation and thermal annealing in air have been studied using RBS, TEM, SAD and PL. The clusters (size from 2 to 35 nm) have been formed in annealed samples. The crystal structure of the synthesized ZnO clusters is confirmed by the presence of narrow rings in diffraction patterns. A part of large clusters looks like core (Zn)/shell(ZnO) structure. Room-temperature PL spectrum is characterized with the intensive DLE emission with maximum at the orange range (2.1 eV) and sharp weak NBE emission at 3.244 eV. The dominant orange band is attributed to O_i defects. At low-temperature (4.2 K) UV band dominates in PL spectrum with two intense lines at 3.324 and 3.274 eV and some narrow bands in blue-violet range. The UV lines are attributed to excitons bonded to donors (vacancies and interstitial Zn) and to acceptors (oxygen interstitials).

Acknowledgments

The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, grant no. T19RM-041 and Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (19-57-04005).

References

1. Shastri L., Qureshi M.S., Malik M.M. Photoluminescence study of ZnO–SiO_2 nanostructures grown in silica matrix obtained via sol–gel method, *Physics and Chemistry of Solids*. 2013; 74: 595–598
2. Barhoum A., Van Assche G., Rahier H., Fleisch M., Bals S., Delplancked M.-P., et al. Sol-gel hot injection synthesis of ZnO nanoparticles into a porous silica matrix and reaction mechanism. *Materials and Design*. 2017; 119: 270–276.
3. Ma J.G., Liu Y.C., Xu C.S., Liu Y.X., Shao C.L., Xu H.Y., et al. Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO_2 matrix by reactive magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 2005; 97: 103509 (6 pages).
4. Pandey B., Poudel P.R., Singh A.K., Neogi A., Weathers D.L. Ion beam syntheses and carrier dynamics of ZnO nanoparticles embedded in a SiO_2 matrix. *Appl. Phys. A*. 2013; 112: 801-806.
5. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A., Ksenich S.V., Goryachev A.V. Nanoparticle Formation in Zn^+ and O^+ Ion Sequentially Implanted SiO_2 Film. *Semiconductors*. 2018; 52(5): 645–650.
6. Zhong K. Photoluminescence from zinc oxide quantum dots embedded in silicon dioxide matrices. *Spectroscopy Letters*. 2013; 46: 160-164.
7. Shen Y., Li Z., Zhang X., Zhang D., He W., Xue Y., Gao Y., Zhang X., Wang Z., Liu C. Atmosphere effects on the formation and evolution of Zn and ZnO nanoparticles in Zn ion implanted SiO_2. *Optical Materials*. 2010; 32: 961-965.
8. Voss T., Bekeny C., Wischmeier L., Gafsi H., Börner S., Schade W., et al. Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 89: 182107 (3 pages).
9. Janotti A., Van de Walle C.G. New insights into the role of native point defects in ZnO. *J. Cryst. Growth*. 2006; 287: 58-65.
10. Thapa D., Huso J., Morrison J.L., Corolewski C.D., McCluskey M.D., Bergman L. Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films. *Optical Materials.* 2016; 58: 382–389.
11. Pandey B., Prakash R., Poudel P.R., Weathers D.L. Formation of ZnO Nanoparticles by ZnO and O Dual Beam Ion Implantation and Thermal Annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2012; 51: 11PG03 (4 pages).

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IRRADIATION ON THE CHANGE IN THE PHASE COMPOSITION OF COBALT-ZINC NANOSTRUCTURES

A. Zikirina[1)], K.K. Kadyrzhanov[1)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*
agun_zikirina@mail.ru, kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

The paper presents the results of a study of the effect of irradiation with heavy xenon ions on the structural properties of CoZnO-based nanostructures. The dependences of the change in the phase composition as a result of irradiation are obtained; critical irradiation doses are established at which nanostructures undergo partial destruction.

Keywords: nanostructures; ionizing radiation; amorphization; defects.

Introduction

An important factor for the practical application of nanostructures is the study of the effect of ionizing radiation on the structural and conductive properties of nanomaterials, as well as the assessment of the possibility of using ionizing radiation for directional modification of the physicochemical and structural properties of nanostructures. When nanostructured materials are irradiated with beams of heavy ions, additional defects appear in the crystal structure, which can change the properties of nanomaterials both in a negative direction (formation of amorphous regions, partial destruction of the structure) and in a positive direction (annealing of defects arising during the synthesis, improvement of conductive properties) [1-3]. Control over the processes of directed modification of structural properties is a promising task for research [4-6].

Experimental part

Synthesis of nanostructures in the pores of template matrices was carried out by the method of electrochemical deposition in a potentiostatic mode with a potential difference of 2.0 V at an electrolyte temperature of 25°C. The composition of the electrolyte solution: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (167 g/l), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (58 g/l), H3BO3 (45 g/l), ascorbic acid (1.5 g/l). The irradiation of CoZnO samples of nanotubes in polymer matrices was carried out at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics with Xe^{22+} ions with a fluence of 1×10^{10} to 5×10^{11} ion/cm^2. Fluence change was carried out by changing the exposure time. Irradiation with heavy ions was carried out at a pressure of 10^{-6} mbar along the length of the nanotubes and perpendicular to the surface of the polymer membranes with nanotubes. To determine the mean free path of accelerated ions in metallic nanostructures, a theoretical calculation of the energy loss on electrons and nuclei of the studied nanostructures was carried out using the «SRIM 2013 Pro» program. Accelerated Xe^{22+} ions with an energy of 1.75 MeV/nucleon were considered as an incident beam. The maximum mean free path of Xe^{22+} ions in CoZnO nanotubes was 12.3 μm, which is comparable with the length of nanotubes (12 μm).

Results and discussion

When nanostructures are irradiated with heavy ions with energies above 1 MeV/nucleus, there is an enormous release of energy into the electronic subsystem of nanostructures. In this case, a large amount of energy can bring to an increase in the degree of electronic excitations, which in turn, give rise to structural defects: local melting, inelastic sputtering of materials, amorphization, and partial destruction or embrittlement. To study the effect of irradiation on the structural properties of CoZnO nanotubes, the method of x-ray structural analysis was applied. Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns of the studied samples before and after irradiation.

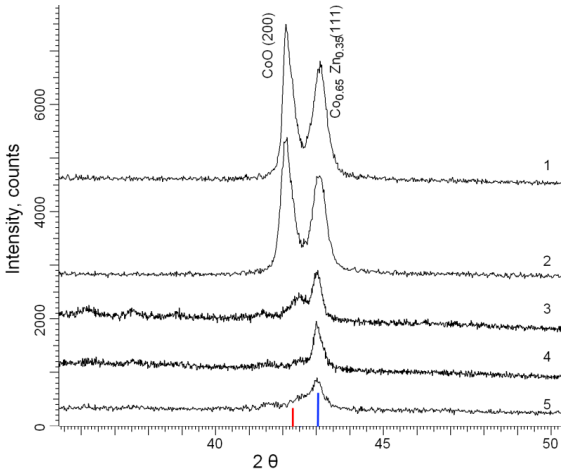


Fig. 1. X-ray diffractograms of the studied samples of CoZnO nanotubes exposed to Xe^{22+} ions; 1) initial; 2) 1×10^{10} ion/cm^2; 3) 1×10^{11} ions/cm^2; 4) 5×10^{11} ions/cm^2

The type of diffractograms of the samples under study is characteristic of X-ray diffraction on polycrystalline nanoscale structures (broad low-intensity peaks). An analysis of the diffractograms of the nanotubes under study made it possible to establish that the samples under study have a polycrystalline structure. According to the data obtained, the initial nanotubes are two-component systems consisting of two oxide phases of CoO of a cubic syngony and a phase of a solid solution of substitution of $Co_{0.65}Zn_{0.35}$ of a cubic syngony. Figure 2 presents the data on changes in the phase composition of the nanostructures under study before and after irradiation.

According to the data obtained, an increase in the radiation dose leads to an increase in the lattice parameter, which indicates an increase in distortions and deformations of the crystal structure. By fitting the lines on X-ray diffraction patterns with the required number of symmetric pseudo-Voigt functions, the width of the recorded FWHM lines was determined, which allowed us to characterize the perfection of the crystal structure

and estimate the crystallinity degree (Figure 3). As a result of processing, it was found that the crystallinity degree of the initial sample is 79.1%.

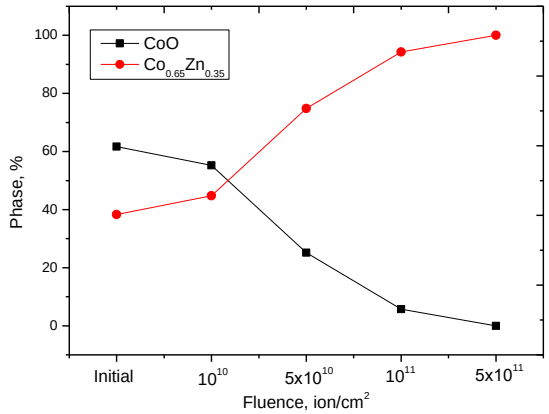


Fig. 2. Dynamics of changes in the phase composition of nanostructures before and after irradiation

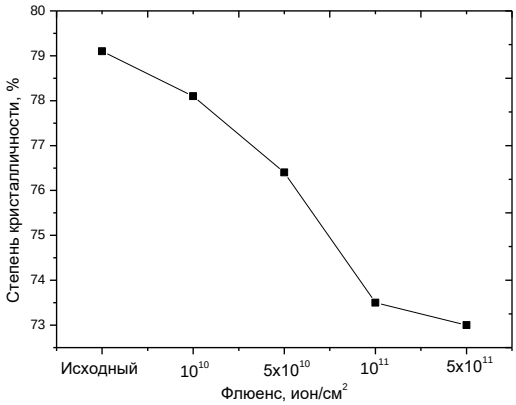


Fig. 3. Data of changes in the crystallinity degree of nanostructures as a result of irradiation

According to the data obtained for samples irradiated with Xe^{22+} ions, an increase in the crystallinity degree is observed with increasing irradiation dose, which confirms the results of observations of amorphous inclusions and partial destruction of nanotubes under irradiation.

Conclusions

According to X-ray phase analysis, the original nanotubes are two-component systems consisting of two oxide phases of CoO of a cubic system and a phase of solid solution of substitution for $Co_{0.65}Zn_{0.35}$ of cubic system. In this case, irradiation leads to a change in the phase composition by reducing the contribution of the oxide phase CoO, as well as reducing the crystallinity degree. According to the data obtained, an increase in the radiation dose leads to an increase in the lattice parameter, which indicates an increase in distortions and deformations of the crystal structure.

References

1. Kozlovskiy A., Shlimas D., and Zdorovets M. Investigation of the effect of ionizing radiation on the structural and conductive characteristics of Ni nanostructures. *Vacuum* 2019; 163: 103-109.
2. Kozlovskiy A., et al. Study of the use of ionizing radiation to improve the efficiency of performance of nickel nanostructures as anodes of lithium-ion batteries. *Materials Research Express* 2019; 6(5): 055026.
3. Kadyrzhanov D.B., et al. Investigation of Modification of Zinc Nanotubes by Bombardment with Kr+ 14 Ions. High Energy Chemistry 2018; 52(4): 302-306.
4. Zdorovets M.V., and Kozlovskiy A.L. Argon ion irradiation effect on Zn nanotubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2018; 29(5): 3621-3630.
5. Shlimas D.I., et al. Effects of C3+ ion irradiation on structural, electrical and magnetic properties of Ni nanotubes. *Materials Research Express* 2018; 5(3): 035021.
6. Ibragimova M.A., et al. Influence of the applied potentials difference on structural and conductive properties of CoZnO nanotubes. *Materials Research Express* 2018; 5(4): 045010.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В ПЛЕНКАХ МЕДЬ-ФУЛЛЕРИТ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brlv@mail.ru

Методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, оже-спектроскопии изучались изменения структуры, фазового и элементного состава имплантированных ионами B^+ (E = 80 кэВ, Ф = $1\cdot10^{16}$ ион/см^2) пленок Cu-C_{60}-Cu после термического отжига в вакууме. Установлено, что термический отжиг имплантированнных пленок приводит к рекристаллизации фуллеритовой фазы и образованию новой фазы Cu_xC_{60} в виде наностержней.

Ключевые слова: тонкие пленки; фуллерид меди; ионная имплантация; наноструктуры.

NANOSTRUCTURE FORMATION IN COPPER-FULLERITE FILMS IMPLANTED WITH BORON IONS

Liudmila V. Baran
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, brlv@mail.ru

Methods of raster electronic microscopy, XRD phase analysis and X-ray spectroscopic microanalysis, auge-spectroscopy were studied changes of structure, phase and element composition implanted with boron ions (E = 80 keV, D = $1\cdot10^{16}$ ions / sm^2) Cu-C_{60}-Cu films after thermal annealing in vacuum. Copper-fullerite films were obtained by means of thermal sputtering in vacuum using a VUP-5M sputtering unit. As the initial components, fullerene powder C_{60} (99.9% purity) and copper (chemical purity grade) were used; as the substrate, we used oxidized (111) monocrystalline silicon wafers. The thickness of the lower copper layer was 220 nm, the thickness of the fullerite film was 250 nm, and the upper copper layer was 150 nm thick. It is established, that thermal annealing of implanted films results into the recrystallization of the fullerite phase and the formation of new Cu_xC_{60} phase as nanocores.

Keywords: thin film; copper fulleride; ion implantation; nanostructure.

Введение

Исследование взаимодействия ускоренных частиц с фуллеренсодержащими материалами представляет научный и практический интерес. С помощью ионной имплантации синтезируют эндоэдральные молекулы фуллерена, внутри которых могут находиться один или несколько атомов внедряемых ионов [1], увеличивают проводимость фуллерита [2], синтезируют новые материалы с улучшенными физико-химическими свойствами [3].

Целью работы является исследование структуры, элементного и фазового состава имплантированных пленок медь-фуллерит, подвергнутых термическому отжигу в вакууме.

Методика эксперимента

Трехслойные пленки медь-фуллерит-медь получены методом резистивного испарения в вакууме на установке «ВУП-5М». Пленки осаждались на неподогреваемые подложки из окисленного монокристаллического кремния. Толщина верхней пленки меди составила 150 нм, фуллерита C_{60} - 250 нм, нижнего слоя Cu - 220 нм. Верхний слой меди защищает фуллеритовую пленку от распыления и окисления. Имплантация образцов осуществлялась ионами B^+ с энергией 80 кэВ. Доза имплантации составила $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 при плотности ионного тока 3.5 мкА/см^2. Определение элементного состава пленок в виде функции от глубины осуществлялось методом оже-анализа. Структура и элементный состав пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP и безазотного энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced X-Max 80, фазовый состав контролировался на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном K_α-излучении.

Результаты и их обсуждение

При имплантации ионами бора (E = 80 кэВ) до дозы $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 трехслойных пленок медь-фуллерит-медь в фуллеритовом слое практически не наблюдается фазовых изменений, что обусловлено местом расположения дефектов (в верхней медной пленке). Увеличение интенсивности линий меди на рентгенограммах (рис. 1) объясняется укрупнением зерен за счет рекристаллизационных процессов, происходящих при ионной имплантации.

Заметного количества боридных фаз выявить не удалось из-за небольшой массовой доли бора (меньше 0.5 %). Не обнаружен бор и методом оже-спектроскопии. Распределение элементов по глубине после ионной имплантации трехслойной пленки также не претерпело заметных изменений в области границы раздела пленок меди и фуллерита (рис. 2а).

Термический отжиг имплантированных трехслойных пленок медь-фуллерит-медь приводит к значительным структурно-фазовым изменениям. На рентгенограммах отожженных пленок значительно возрастает интенсивность гало в области малых углов по сравнению с исходными образцами (рис. 3) и уменьшается интенсивность линий медной фазы, что свидетельствует о диффузии атомов меди в фуллеритовый слой, а выявленные линии,

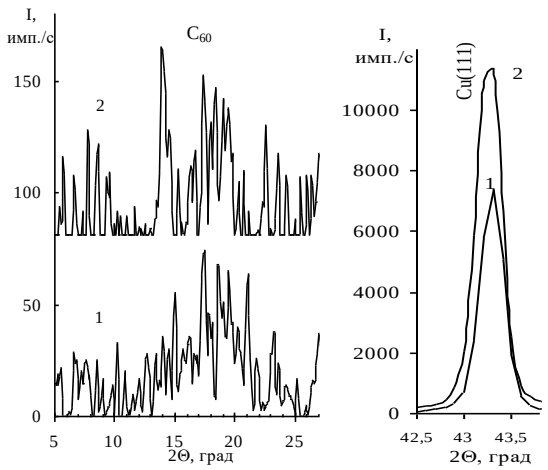


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм пленок Cu-C_{60}-Cu: 1 – до имплантации; 2 – после имплантации ионами B^+(E = 80 кэВ, $Ф$ = $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2)

Fig. 1. Fragments of X-ray diffraction pattern of Cu-C_{60}-Cu films: (1) before implantation; (2) after implantation with boron ions (E = 80 keV, D = $1 \cdot 10^{16}$ ions / sm^2)

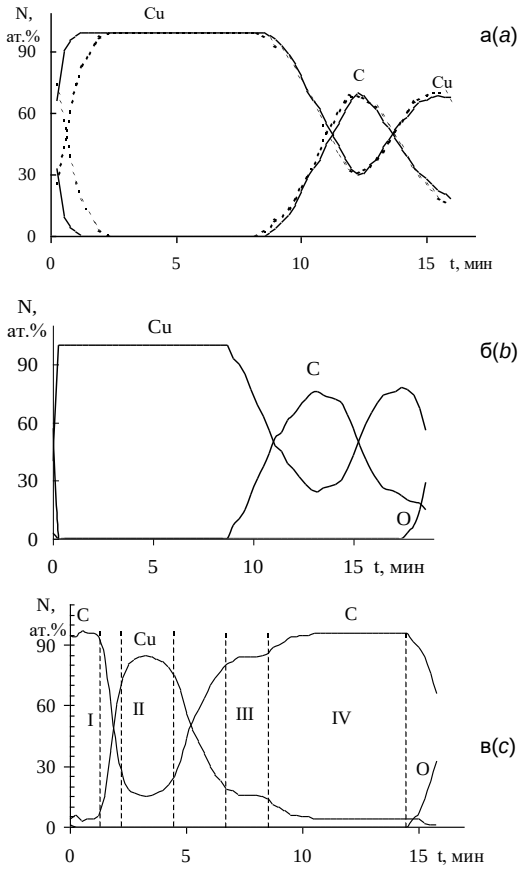


Рис. 2. Профили распределения элементов по толщине неимплантированных (штриховые линии на рис. а) и имплантированных ионами B^+ трехслойных пленок Cu-C_{60}-Cu: а – до отжига; б – после отжига при T = 470 К, t = 2 ч; в – после отжига при T = 570 К, t = 2 ч

Fig. 2. Structures of distribution of elements on thickness not implanted (shaped lines on fig. a) and implanted with boron ions three-layer Cu-C_{60}-Cu films: (a) before annealing; (b) after annealing (T = 470 K, t = 2 h); (c) after annealing (T = 570 K, t = 2 h)

не принадлежащие ни меди, ни фуллериту, – об образовании новой фазы Cu_xC_{60}.

Отожженные образцы исследовались методом оже-спектроскопии. На распределениях элементов в имплантированных пленках медь-фуллерит после отжига выделяются три пары концентрационных «полочек», соответствующих 4 ат.% Cu и 96 ат. % C, 16 % Cu и 84 % C, 84 % Cu и 16 % C (рис. 2в), что в предположении однофазности слоев можно отразить формулами $Cu_{2.5}C_{60}$; $Cu_{11.4}C_{60}$ и $Cu_{315}C_{60}$.

На рис. 4 изображена микроструктура имплантированной пленки, отожженной при 570 К в течение 2 ч, с четко выраженными фазовыми образованиями в виде наностержней диаметром 100-150 нм и длиной до 600 нм. Представленные фотографии отражают структуру поверхности пленки (рис. 4а) и структуру боковой стенки кратера (рис. 4б), вытравленного ионами аргона до подложки с углом наклона примерно 25 град. В результате исследования установлено, что наностержни прорастают на всю глубину пленки от подложки и выходят на поверхность пленки торцами.

По длине стержня концентрация элементов изменяется: торцевая часть наностержней обогащена углеродом, а центральная часть – медью, о чем

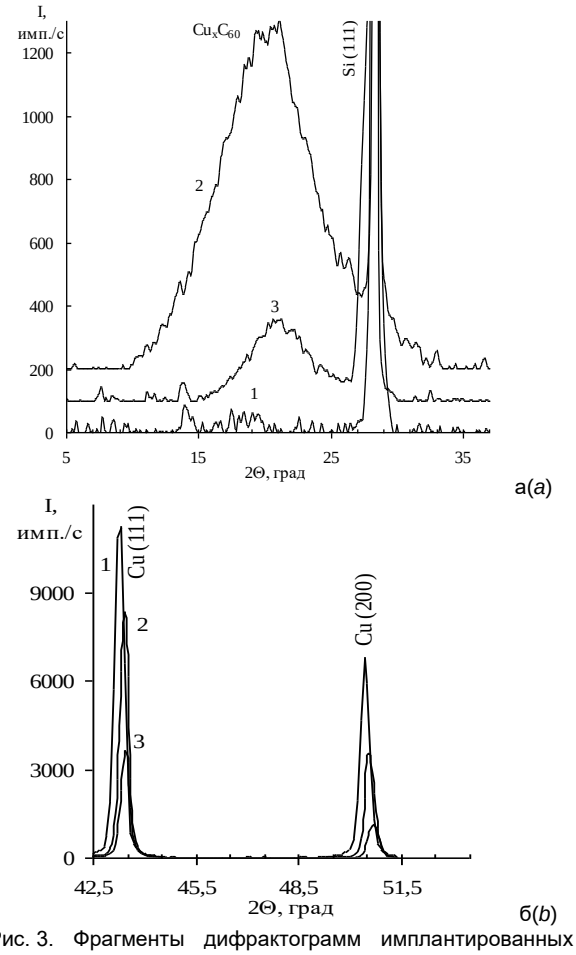


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм имплантированных пленок Cu-C_{60}-Cu: 1 – до отжига; 2 – после отжига при T = 470 К, t = 2 ч; 3 – после отжига при T = 570 К, t = 2 ч

Fig. 3. Fragments of X-ray diffraction pattern of implanted Cu-C_{60}-Cu films: (1) before annealing; (2) after annealing (T = 470 K, t = 2 h); (3) after annealing (T = 570 K, t = 2 h)

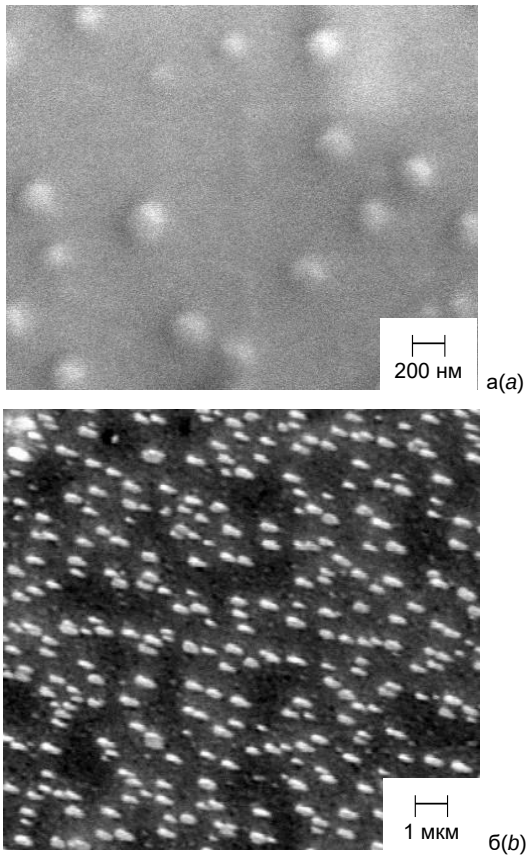


Рис. 4. Структура имплантированных ионами B^+ пленок медь - фуллерит после отжига при T = 570 К, t = 2 ч: а – поверхность (вид сверху); б – внутренние слои (вид сбоку)

Fig. 4. Structure of implanted with boron ions copper-fullerite films after annealing (T = 570 K, t = 2 h): (a) a surface (top view); (b) internal layers (side view)

свидетельствуют профили распределения элементов по глубине, полученные методом оже-спектроскопии (рис. 2в). Этот вывод подтверждается и методом рентгеноспектрального микроанализа. Так, сканирование электронным лучом центральной части наностержней показало повышенное содержание Cu и C в них по сравнению с однородным фоном (рис. 5).

Рассмотрим возможный механизм образования наностержней. Пленка C_{60} имеет высокую дефектность, поэтому полости в ней заполняются диффузионным путем атомами меди, и на распределении можно наблюдать плавное изменение концентрации меди и углерода. Когда при термическом отжиге достигается температура, достаточная для образования фазы, избыточная медь начинает вытесняться диффузионным путем в приповерхностный слой. Обычно в тонких пленках формируются столбчатые зерна, и границы зерен перпендикулярны поверхности, поэтому наностержни ориентированы в одном направлении и выходят торцами на поверхность.

Профили распределения элементов, полученные при сканировании поверхности пленок электронным лучом, дают лишь качественную характе ристику элементов, входящих в состав наностержней, так как при проведении количественного

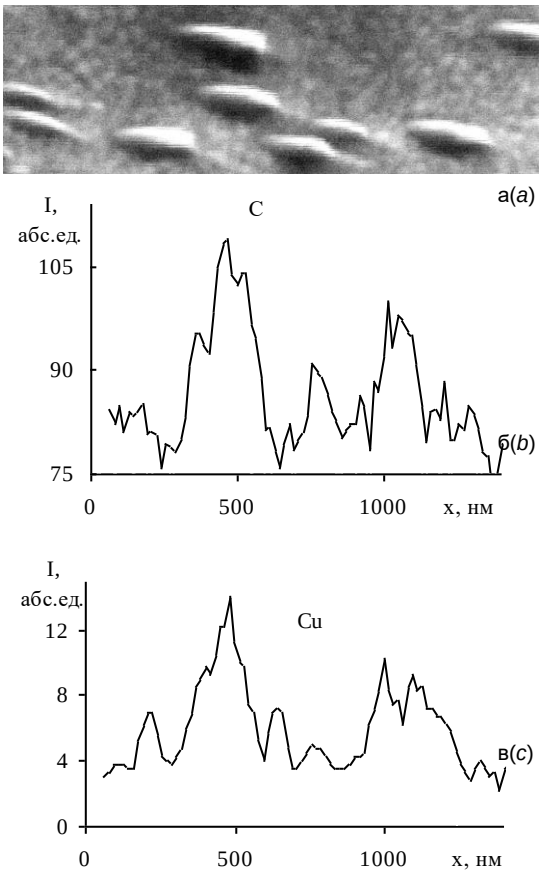


Рис. 5. Структура (а) и распределение углерода (б) и меди (в) в поперечном сечении наностержней

Fig. 5. Structure (a) both distribution of carbon (b) and copper (c) in cross-section nanocores

рентгеноспектрального микроанализа размер области, из которой поступает информация об элементном составе, в несколько раз превышает диаметр наностержня. В то же время резкие изменения концентрации указывают на неоднородность состава по координатам в плоскости подложки.

Заключение

В пленках медь-фуллерит-медь, имплантированных ионами бора (E = 80 кэВ, Ф = $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2) и подвергнутых термическому отжигу в вакууме образуется новая фаза Cu_xC_{60} в виде наностержней диаметром 100-150 нм и длиной до 600 нм.

Библиографические ссылки / References

1. Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Rácz R., Asaji T., et al. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation. *Review of Scientific Instruments* 2014; 85(2): 1-3.
2. Trouillas P., Ratier B., Moliton A., Pichler K., Friend R.H., Fichou D., et al. Field-effect studies of C_{60} thin films before and after implantation with potassium. *Synthetic metals* 1996; 81(2-3): 259-263.
3. Fomenko L.S., Lubenets S.V., and Natsik V.D. Low-temperature microhardness of Xe-intercalated fullerite C_{60}. *Low-Temperature Physics of Plasticity and Strength* 2005; 31(5): 454-458.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АГРЕГАТОВ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Н.В. Белько[1)], М.П. Самцов[1)], А.М. Мальтанова[2)], С.К. Позняк[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, ул. Ленинградская 14, 220006 Минск, Беларусь,*
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, annamaltanova@gmail.com, poznyak@bsu.by

Показана возможность получения водных растворов гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя с помощью ультразвукового воздействия. В водном растворе краситель присутствует в виде мономеров, димеров и H*-агрегатов. В спектре поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора, наблюдаются те же полосы поглощения, что и в исходном растворе. Установлено, что формы красителя (мономеры, димеры, H*-агрегаты) на подложке способны генерировать фототок под действием внешнего излучения. С помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопий показано, что H*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя являются наноструктурированными объектами. Согласно спектрам поглощения и фотодействия, а также микрофотографиям, H*-агрегаты не разрушаются при нанесении на подложку. Способность наноструктурированных H*-агрегатов генерировать фототок может быть использована при создании элементов молекулярной наноэлектроники.

Ключевые слова: цианиновые красители; H*-агрегаты; спектральные свойства; фотодействие; морфология.

SPECTRAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED AGGREGATES OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE

Nikita Belko[1)], Michael Samtsov[1)], Hanna Maltanava[2)], Sergey Poznyak[2)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus*
[2)]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus,*
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, annamaltanova@gmail.com, poznyak@bsu.by

A new method for preparing aqueous solutions of a hydrophobic indotricarbocyanine dye has been developed. The dye was synthesized in the A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University. The proposed method is based on prolonged (~100 min) ultrasonic treatment of the dye suspension in water followed by separation of the dye solution from the undissolved particles by sedimentation for ~10 days. In aqueous solution the dye is present in monomeric and dimeric forms as well as self-assembled H*-aggregates. The H*-aggregates are characterized by a narrow short wavelength absorption band. The absorption spectrum of the dye deposited on a substrate from aqueous solution shows all the absorption bands that are observed in the spectrum of solution. All forms of the dye (monomers, dimers, H*-aggregates) are able to generate photocurrent under irradiation. Scanning electron and atomic force microscopies have revealed two types of objects on the substrate: nanorods with a length of several microns and nanorings with a diameter of ~1 micron. Both nanorods and nanorings have a height of ~10 nm and similar height profiles suggesting that both types of nanostructures correspond to H*-aggregates. Nanorings are probably formed from nanorods in solution or due to interaction with the substrate. According to absorption and photoaction spectra as well as microscopy data, H*-aggregates are not destroyed when immobilized on a substrate. The ability of the nanostructured H*-aggregates to generate photocurrent can be useful in manufacturing of organic photodiodes, light-emitting diodes, and elements of molecular nanoelectronics.

Keywords: cyanine dyes; H*-aggregates; spectral properties; photoaction; morphology.

Введение

Цианиновые красители обладают рядом уникальных оптических и электрохимических свойств [1, 2]. Их молекулярные агрегаты часто представляют собой наноструктурированные объекты и могут быть использованы в производстве элементов молекулярной электроники, светоизлучающих диодов, солнечных элементов [3, 4]. Фотоэлектрохимические свойства молекулярных агрегатов определяют возможность их применения в нанофотонике и оптоэлектронике.

В данной работе исследованы спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя в водном растворе и на подложке, а также продемонстрирована возможность генерации фототока наноструктурированными молекулярными агрегатами красителя в контакте с электролитом под действием внешнего излучения.

Материалы и методы исследования

Исследуемое соединение представляет собой симметричный катионный индотрикарбоцианиновый краситель (рис. 1), который разработан и синтезирован в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Несмотря на то, что исследуемый краситель практически нерастворим в воде при нормальных

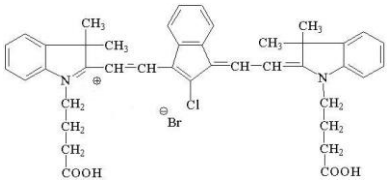


Рис. 1. Структурная формула исследуемого индотрикарбоцианинового красителя

Fig. 1. Structural formula of the indotricarbocyanine dye under study

условиях, нами продемонстрирована возможность получения его водных растворов без применения органических растворителей путем длительной (~100 мин) обработки суспензии частиц красителя в воде ультразвуком (35 кГц). При ультразвуковом (УЗ) воздействии часть молекул красителя переходит в растворенное состояние, что подтверждается наличием в спектре поглощения полос красителя. На основании того, что в спектре раствора, измеренном сразу после УЗ-обработки, присутствует составляющая, обусловленная светорассеянием, можно заключить, что УЗ-воздействие не приводит к полному растворению частиц красителя. После завершения УЗ-обработки наблюдается медленная седиментация нерастворенных частиц красителя. Через 7-10 суток после приготовления супернатант отделяли от осадка и далее в таком виде использовали в экспериментах. На данном этапе можно пренебречь составляющей в спектре, связанной с рассеянием света на нерастворенных частицах.

Для измерения спектра фотодействия водный раствор красителя наносили на стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем SnO_2:F. После сушки на воздухе полученный электрод использовали для фотоэлектрохимических (ФЭХ) измерений в растворе, содержащем 0.25 М Na_2SO_4 и 2 мМ гидрохинона. Фототок регистрировали при потенциале 0.25 В относительно стандартного каломельного электрода.

Морфологию наноструктурированных агрегатов индотрикабоцианинового красителя изучали на кремниевых подложках с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1455 VP (Германия) и атомно-силового микроскопа НД-МДТ Solver P47-PRO (Россия).

Результаты и их обсуждение

В спектре поглощения водного раствора красителя, полученного с помощью ультразвукового воздействия, присутствует широкая полоса в области 600-900 нм и узкая полоса при 514 нм (рис. 2, пунктирная линия). Ранее было показано, что максимумы поглощения мономеров и димеров красителя в воде приходятся на 706 нм и 658 нм соответственно [5]. Таким образом, поглощение в области 600-900 нм обусловлено суперпозицией полос мономеров и димеров красителя. Узкая полоса при 514 нм соответствует наноструктурированным H*-агрегатам красителя [5]. В спектре поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора, наблюдаются те же полосы поглощения, что и в исходном растворе (Рис. 2, сплошная линия). За счет взаимодействия с материалом подложки происходит батохромное смещение максимумов полос в спектре поглощения красителя, а также меняются относительные вклады отдельных полос в спектр.

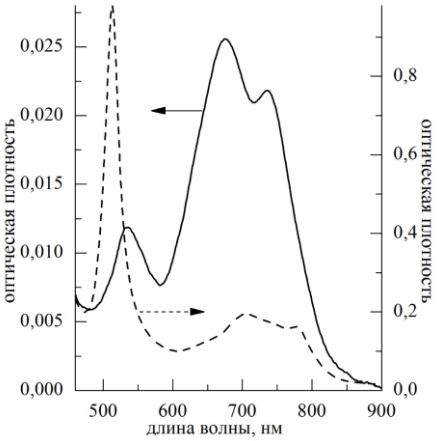


Рис. 2. Спектр поглощения водного раствора индотрикарбоцианинового красителя, полученного с помощью ультразвукового воздействия, через 10 суток после приготовления (пунктирная линия); спектр поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора (сплошная линия)

Fig. 2. Absorption spectrum of an aqueous solution of the indotricarbocyanine dye dissolved by ultrasonic treatment, the spectrum was measured 10 days after the treatment (dashed line); absorption spectrum of the dye deposited onto a transparent substrate from aqueous solution (solid line)

Спектр фотодействия красителя почти полностью повторяет соответствующий спектр поглощения (рис. 3). В спектре фотодействия присутствуют полосы, соответствующие мономерам, димерам и H*-агрегатам красителя. Отсюда следует, что все формы красителя на подложке вносят вклад в генерацию фототока под действием внешнего излучения. Все максимумы в спектре фотодействия незначительно (~10 нм) смещены в коротковолновую область относительно максимумов поглощения, что может быть связано с взаимодействием красителя с электролитом.

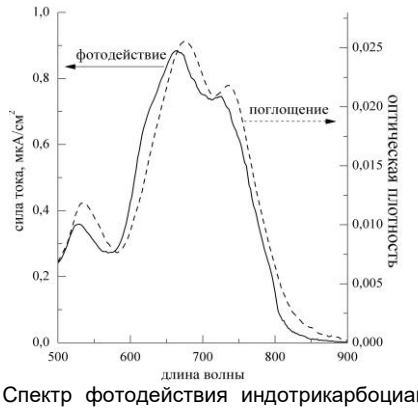


Рис. 3. Спектр фотодействия индотрикарбоцианиового-красителя на SnO_2:F-подложке в контакте с раствором электролита (сплошная линия); соответствующий спектр поглощения красителя на той же подложке без контакта с раствором (пунктирная линия)

Fig. 3. Photoaction spectrum of the indotricarbocyanine dye on a SnO_2:F substrate in electrolyte solution (solid line); corresponding absorption spectrum of the dye on the same substrate without electrolyte (dashed line)

Растровая электронная и атомно-силовая микроскопии продемонстрировали наличие двух основных типов наноструктурированных объектов на подложке (рис. 4). К первому типу относятся стержнеобразные наноструктуры толщиной ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров. Ко второму типу относятся кольцеобразные наноструктуры диаметром ~ 1 мкм и толщиной ~10 нм. Схожесть профилей поперечного сечения наноструктур двух типов позволяет предположить, что вторые образуются из первых в растворе или в результате взаимодействия с подложкой. Оба типа наноструктур можно отождествить с H*-агрегатами красителя, поглощающими в коротковолновой области.

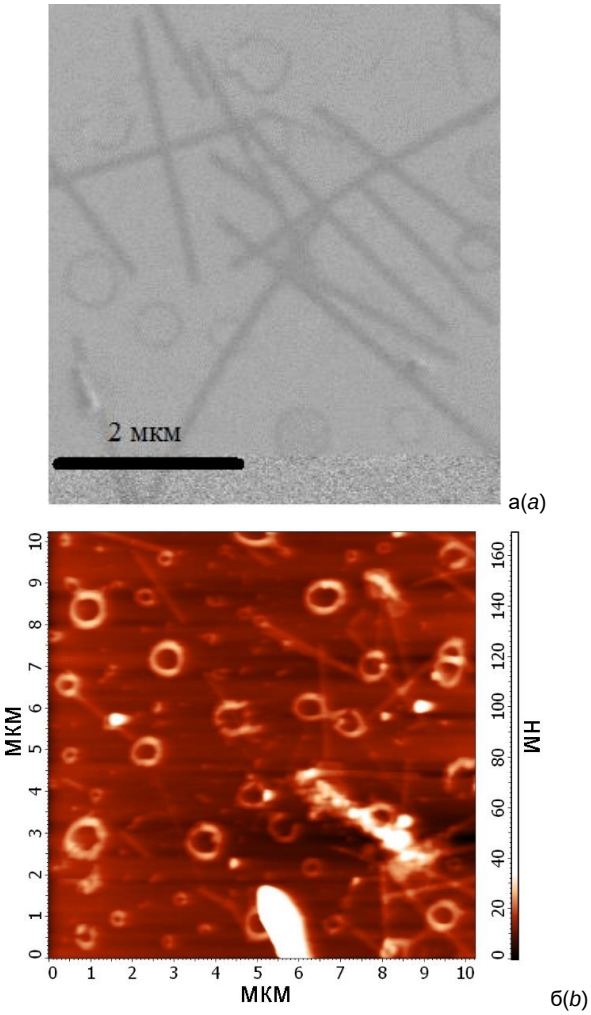


Рис. 4. Морфология наноструктурированных H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя: а – микрофотография с растрового электронного микроскопа; б – микрофотография с атомно-силового микроскопа

Fig. 4. Morphology of the nanostructured H*-aggregates of the indotricarbocyanine dye: a – scanning electron microscopy image; b – atomic force microscopy image

Заключение

Разработана методика получения водных растворов гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя с помощью ультразвукового воздействия. Показано, что в водном растворе краситель присутствует в виде мономеров, димеров и H*-агрегатов. H*-агрегаты представляют собой наноструктурированные объекты и не разрушаются при осаждении на подложку. Их способность генерировать фототок под действием внешнего излучения открывает возможности для создания наноразмерных фотодиодов, состоящих из отдельных агрегатов красителя. Все поглощающие центры вносят вклад в спектр фотодействия, что обеспечивает ФЭХ активность красителя в широком спектральном диапазоне (500-900 нм).

Работа частично выполнена при поддержке БРФФИ, проект Ф19М-074.

Библиографические ссылки / References

1. Kirstein S., Daehne S. J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: self-organization of artificial light harvesting complexes. *International Journal of Photoenergy* 2006;2006(20363):1-21.
2. Parton R.L., Lenhard J.R. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry* 1990;55(1):49-57.
3. Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2011;50(15):3376-3410.
4. Zhao Y.S., Fu H., Peng A, Ma Y., Xiao D., Yao J. Low-dimensional nanomaterials based on small organic molecules: preparation and optoelectronic properties. *Advanced Materials* 2008;20(15);2859-2876.
5. Belko N.V., Samtsov M.P., Gusakov G.A., Tarasau D.S., Lugovski A.A., and Voropay E.S. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019;85(6):997-1005.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.П. Луговский
Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, an.lugovsky@yandex.ru

Приведены результаты исследования процесса самоорганизации наноструктурных образований индотрикарбоцианинового красителя в водной среде, который проявляется в возникновении полос поглощения H*- или J-агрегатов. Определены условия, позволяющие управлять процессом агрегации посредством введения неорганических солей. Стабилизация J-агрегатов достигалась в фосфатно-солевом буфере при pH 7,4 и ионной силе 170 мМ. Показано, что при уменьшении этих параметров буфера происходит распад J-агрегатов с одновременным образованием H*-агрегатов красителя. Ранее такого рода явления – возможность существования как H*-, так и J-агрегатов одного и того же соединения в одном растворе – не наблюдалось. Оба типа агрегатов характеризуются узкими полосами поглощения с максимумами при 514 и 777 нм соответственно.

Ключевые слова: цианиновые красители; молекулярная агрегация; H*-агрегаты; J-агрегаты; спектральные свойства.

THE EFFECT OF INORGANIC SALTS ON THE AGGREGATION PROCESS OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE IN AQUEOUS MEDIUM

Nikita Belko, Michael Samtsov, Anatoly Lugovski
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus,
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, an.lugovsky@yandex.ru

Aggregation behaviour of an indotricarbocyanine dye in aqueous medium was investigated. The compound under study is a symmetrical cationic cyanine dye that was synthesized in the A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University. The aggregation process was controlled with the aid of inorganic salts that were used to vary pH and ionic strength of aqueous medium. The dye was shown to form H*-aggregates in distilled water at concentration greater than 2 μM. H*-aggregates are nanorods with the height of ~10 nm, the width of ~100 nm, and the length of several microns. In weakly alkaline phosphate saline buffer (pH 7,2, ionic strength 170 mM) J-aggregates of the dye were formed at first. It was followed by gradual J-aggregates dissolution and formation of H*-aggregates. J-aggregates were stabilized in phosphate saline buffer at pH 7,4 and ionic strength 170 mM. Upon lowering ionic strength of the buffer J-aggregates dissolved and H*-aggregates were formed instead. This indotricarbocyanine dye is the first compound that was shown to form both H*- and J-aggregates. Both aggregate types are characterized by narrow absorption bands with maxima at 514 and 777 nm, respectively.

Keywords: cyanine dyes; molecular aggregation; H*-aggregates; J-aggregates; spectral properties.

Введение

Молекулярные агрегаты цианиновых красителей обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, благодаря чему они привлекают внимание многих исследователей и находят разнообразные практические применения [1]. Одним из важных и не до конца решенных вопросов является управление процессом агрегации органических красителей в водной среде и стабилизация образующихся агрегатов. Известно, что на протекание процесса агрегации ионных цианиновых красителей и стабильность формирующихся агрегатов влияет pH водного раствора [2, 3].

В данной работе исследуется возможность управления процессом агрегации индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах путем введения неорганических солей.

Материалы и методы исследования

Исследуемое соединение представляет собой симметричный катионный индотрикарбоцианиновый краситель (рис. 1), который разработан и синтезирован в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Поскольку краситель нерастворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях, его введение в водную среду осуществлялось через концентрированный этанольный раствор. Концентрация этанола во всех исследуемых водных растворах составляла 5 об.%.

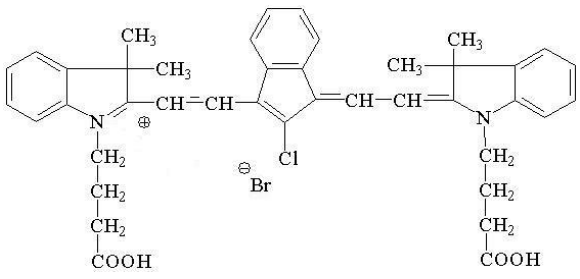


Рис. 1. Структурная формула исследуемого индотрикарбоцианинового красителя

Fig. 1. Structural formula of the indotricarbocyanine dye under study

В качестве водной среды использовали однократно дистиллированную воду или фосфатно-солевой буфер.

Спектры поглощения регистрировали в кварцевых кюветах с помощью спектрофотометра SOLAR PV1251 (Беларусь).

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения водного раствора индотрикарбоцианинового красителя при концентрации менее 2 мкМ по форме близок к спектру красителя в этаноле. Форма спектра не изменяется со временем и при понижении концентрации красителя. Максимум поглощения приходится на 706 нм. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции не зависят от концентрации красителя, а характер изменения спектрально-люминесцентных свойств при повышении температуры соответствует мономерам [4]. Следовательно, при концентрациях ниже 2 мкМ в водном растворе краситель находится в виде мономеров, а вкладом его ассоциатов можно пренебречь.

При концентрации красителя более 2 мкМ форма спектра поглощения водного раствора красителя имеет иной характер. Основная полоса поглощения приобретает дополнительный коротковолновый максимум при 658 нм, ее полуширина увеличивается более чем в 2 раза. В спектре проявляется узкая полоса поглощения с максимумом при 514 нм и полушириной 22 нм. Оптическая плотность в коротковолновой полосе при 514 нм увеличивается с течением времени после приготовления раствора, а в длинноволновой – уменьшается. Через 100-120 мин после приготовления форма спектра перестает изменяться.

Как показано ранее, узкая полоса поглощения при 514 нм соответствует H*-агрегатам красителя [4], которые представляют собой наноструктурированные стержнеобразные объекты с высотой ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров. H*-агрегатами называются H-агрегаты с полосой поглощения, полуширина которой мала в сравнении с полосой мономеров [5]. Такие молекулярные агрегаты наблюдаются крайне редко [5, 6]. Максимум поглощения при 658 нм принадлежит димерам красителя [4].

При концентрации красителя выше 10 мкМ оптическая плотность во всех полосах поглощения начинает убывать через ~100 мин после приготовления водного раствора. Это сопровождается образованием взвеси. Можно предположить, что это обусловлено коагуляцией образующихся H*-агрегатов. В деионизованной воде коагуляция H*-агрегатов происходит быстрее, чем в однократно дистиллированной воде. Вероятно, присутствующие в дистиллированной воде неорганические ионы способствуют стабилизации агрегатов красителя.

В связи с этим, исследованы спектральные свойства красителя при целенаправленном изменении ионного состава водной среды. Хорошо известно, что добавление в водный раствор неорганических ионов может существенным образом влиять на процесс агрегации ионных цианиновых красителей [2, 3]. Особенно сильным оказывается воздействие ионов валентности более 1 [2]. Такие ионы могут изменять значение pH водного раствора, поэтому исследование спектральных свойств красителя в их присутствии целесообразно проводить в буферных средах.

В слабощелочном фосфатно-солевом буфере (pH 7.2, ионная сила 170 мМ) спектральные свойства красителя отличаются от тех, что наблюдаются в дистиллированной воде. В спектре поглощения раствора сразу после приготовления кроме полос мономеров и димеров проявляется интенсивная узкая полоса с максимумом при 777 нм (рис. 2а).

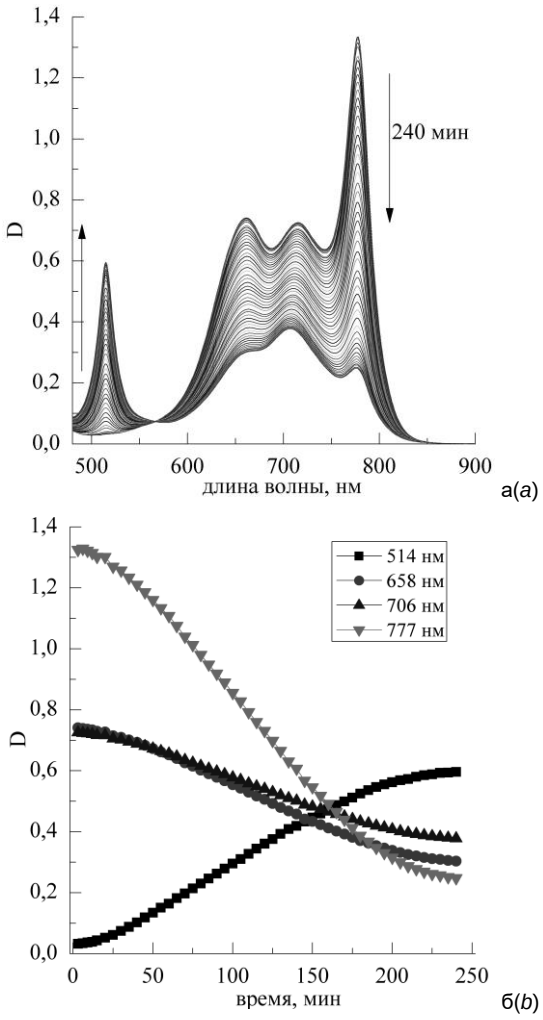


Рис. 2. Индотрикарбоцианиновый краситель в слабощелочном фосфатно-солевом буфере (pH 7.2, ионная сила 170 мМ) при концентрации 25 мкМ: а – изменение спектра поглощения в течение 240 мин после приготовления раствора; б – кинетика изменения оптической плотности в основных максимумах поглощения

Fig. 2. Indotricarbocyanine dye in weakly alkaline phosphate saline buffer (pH 7.2, ionic strength 170 mM) at the concentration of 25 μM: a – change in the absorption spectrum during 240 min after preparation; b – absorbance values in the main absorption maxima as a function of time

Батохромный сдвиг данной полосы относительно максимума мономеров свидетельствует о том, что она соответствует J-агрегатам красителя [5]. Концентрация мономеров, димеров и J-агрегатов убывает со временем после приготовления раство-

ра. Одновременно с этим в спектре проявляется и постепенно становится более интенсивной H*-полоса. Изменение оптической плотности во всех перечисленных максимумах поглощения следует сигмоидальной кинетике (рис. 2б). Форма спектра стабилизируется через 240 мин после приготовления раствора, к этому моменту интенсивность полосы поглощения J-агрегатов становится минимальной.

При увеличении pH фосфатно-солевого буфера до 7.4 с сохранением ионной силы 170 мМ в спектре поглощения раствора красителя сразу после приготовления проявляются полосы мономеров, димеров и J-агрегатов. По форме данный спектр практически совпадает со спектром раствора с pH 7.2 с такой же ионной силой. Различия заключаются в кинетике спектральных трансформаций. Форма спектра красителя в ФСБ при pH 7.4 практически не меняется со временем, в то время как при pH 7.2 происходит распад J- и формирование H*-агрегатов. Если ионную силу буфера уменьшить до 34 мкМ, J-агрегаты утрачивают свою стабильность даже при pH 7.4, и вместо них формируются H*-агрегаты.

Таким образом, на процесс агрегации красителя влияет как pH, так и ионная сила. В исследованном диапазоне параметров стабилизирующее влияние на J-агрегаты наблюдается при pH 7.4 и ионной силе 170 мМ. В остальных случаях происходит распад J- и возникновение H*-агрегатов.

Заключение

Показано, что катионный индотрикарбоцианиновый краситель способен к образованию как H*-, так и J-агрегатов. Путем добавления неорганических солей, которые изменяют pH и ионную силу водной среды, можно управлять процессом агрегации красителя, получая стабильные H*- или J-агрегаты. Максимум поглощения H*-агрегатов расположен при 514 нм, а J-агрегатов – при 777 нм. Наличие поглощения почти во всей видимом спектральной области и относительно малая полуширина полос поглощения делает агрегаты индотрикарбоцианинового красителя привлекательными с прикладной точки зрения. Насколько нам известно, другие красители, которые могли бы образовывать как H*-, так и J-агрегаты в зависимости от состава водной среды, ранее не были описаны в литературе.

Библиографические ссылки / References

1. Behera G.B., Behera P.K., Mishra B.K. Cyanine dyes: Self aggregation and behavior in surfactants. *Journal of Surface Science and Technology* 2007; 23(1-2): 1-31.
2. Slavnova T.D., Chibisov A.K., Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A* 2005; 109(21): 4758-4765.
3. Mooi S.M., Keller S.N., Heyne B. Forcing aggregation of cyanine dyes with salts: a fine line between dimers and higher ordered aggregates. *Langmuir* 2014; 30(32): 9654-9662.
4. Belko N.V., Samtsov M.P., Gusakov G.A., Tarasau D.S., Lugovski A.A., and Voropay E.S. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 85(6): 997-1005.
5. Herz A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science* 1977;8(4):237-298.
6. Ryu N., Okazaki Y., Pouget E., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H., Oda R. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift. *Chemical Communications* 2017; 53(63): 8870-8873.

КОМБИНИРОВАННОЕ МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, И.Н. Пархоменко
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, Parkhomenko@bsu.by

Рассматривается методика получения наноструктурированных пленочных структур, представляющих собой диэлектрическую матрицу с наноразмерными металлическими частицами, путем одновременного использования магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения. В качестве диэлектрической матрицы применен TiO_2, металлические частицы Ag формировались из эрозионного лазерного потока. Определено влияние условий осаждения на оптические характеристики поверхностного плазмонного резонанса.

Ключевые слова: магнетронный разряд; лазерная плазма; комбинированное осаждение пленок; диэлектрические пленки; наночастицы; поверхностный плазмонный резонанс.

HYBRID MAGNETRON-LASER DEPOSITION OF FILM STRUCTURES BASED ON TITANIUM OXIDE WITH SILVER NANOPARTICLES

A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov, I.N. Parkhomenko
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, Parkhomenko@bsu.by

The formation of nanostructured films contained an array of Ag nanoparticles in a dielectric TiO_2 matrix is considered. The combination of magnetron Ti sputtering and pulsed laser Ag deposition have been implemented in this method. The mixture of Ar and O_2 was used as working gas during deposition process. The effect of deposition conditions on optical properties of synthesized structures is discussed. The effect of laser pulse frequency on the absorption and transmission spectra of the structures has been determined. The synthesized structures exhibit surface plasmon resonance that responsible for high light absorption up to 97.5 % and optical density up to 2.6.

Keywords: magnetron discharge; laser plasma; hybrid film deposition; dielectric films; nanoparticles; surface plasmon resonance.

Введение

Наноразмерные пленочные структуры занимают особое место в решении различных задач научных исследований и практического применения. Значительный интерес вызывают структуры, представляющие собой металлические частицы в диэлектрических матрицах. В частности, система нанокристаллов Si в матрице SiO_2, а также нанокристаллы кремния или германия в матрице Al_2O_3 или $SiGeO_2$ [1]. Большой интерес представляют наноструктуры для эффективного поглощения света 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 и др.

Структуры, состоящие из наночастиц Ag в твердотельной матрице, получены в [2, 3]. В [2] структура создавалась путем лазерной эрозии Ag в водный раствор поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. В [3] проводилась высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO_2.

Комбинированное 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. Проведенные к настоящему времени исследования по магнетронно-лазерному осаждению немногочисленны и были связаны с получением алмазоподобных пленок, композиционных покрытий на основе металлокерамических структур типа, пленок SiC_x, TiC [4 - 5].

Техника и методика эксперимента

Для формирования структур с массивом металлических частиц в твердотельной диэлектрической матрице применена технология комбинированного магнетронно-лазерного осаждения на примере частиц Ti в матрице TiO_2 [6]. Эта методика была адаптирована к пленочной структуре Ag в TiO_2. Схема реализации методики показана на рис. 1

Магнетронный распылитель, лазерная мишень и подложка располагались на расстоянии магнетрон – подложка 70 мм, лазерная мишень – подложка 40 мм, угол между плазменными потоками 25˚. Ток магнетронного разряда 0.35– 0.4 А при напряжении 390–410 В. Давление аргон-кислородной смеси газов 0.8 Па. Расход кислорода соответствовал магнетронному осаждению TiO_2 со скоростью 8 нм/мин и поддерживался оптической системой управления по спектру излучения. Лазерная плазма формировалась двухимпульсным ча-

стотным лазером на АИГ:Nd^3 с длиной волны 532 нм и длительностью импульсов 12 нс и задержкой импульсов 0,4 мкс. Плотность мощности лазерного излучения 2 ГВт/см^2. С целью равномерной эрозии мишени проводилось сканирование лазерного луча по ее поверхности с помощью механической системы.

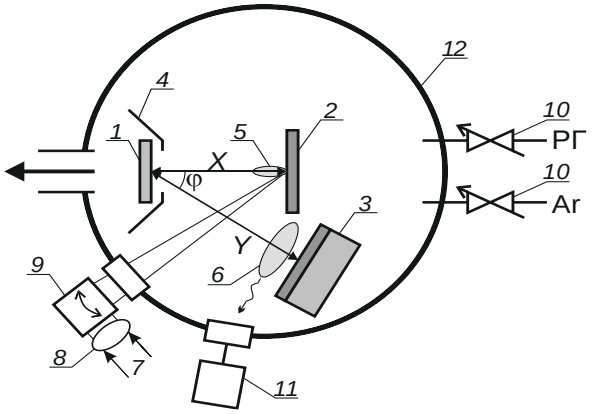


Рис. 1. Схема реализации методики магнетронно-лазерного осаждения: 1 – подложка, 2 – лазерная мишень, 3 – магнетрон, 4 – экран, 5 и 6 – лазерная и магнетронная плазма, 7 – лазерный луч, 8 и 9 – фокусирующая линза и устройство сканирования, 10 –натекатели аргона и кислорода, 11 – датчик системы управления расходом кислорода, 12 – вакуумная камера

Fig. 1. Schematic illustration of the magnetron-laser deposition technique: 1 — substrate, 2 — laser target, 3 — magnetron, 4 — screen, 5 and 6 — laser and magnetron plasma, 7 — laser beam, 8 and 9 — focusing lens and scanning device, 10 — argon and oxygen traps, 11 — oxygen flow control system, 12 — vacuum chamber

Результаты и их обсуждение

При формировании комбинированного плазменного влияние лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. После возникновение лазерной плазмы в течение 5 – 15 мкс происходит погасание тлеющего разряда и наблюдается формирование разряда с током и напряжением характерным для дуговых разрядов. Катодное пятно этого разряда привязано к поверхности распыляемого материала и может являться источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты, представленные на рис. 2. На нем показаны результаты анализа элементного состава поверхности структуры Ag в TiO_2 вдоль линии на РЭМ изображении, на которой расположены две относительно крупные частицы. Правая частица размером около 2 мкм принадлежит Ag на фоне титана и кислорода образованных при осаждении TiO_2. Левая частица размером около 1 мкм принадлежит Ti. Содержание кислорода для этой частицы указывает на ее значительное окисление.

Вероятная причина появления частицы Ti это эрозия катода магнетрона в дуговом разряде. Окисление частицы обусловлено наличием в вакуумной камере кислорода в процессе осаждения TiO_2. По сравнению с количеством частица Ag поверхностная плотность окисленных частиц Ti

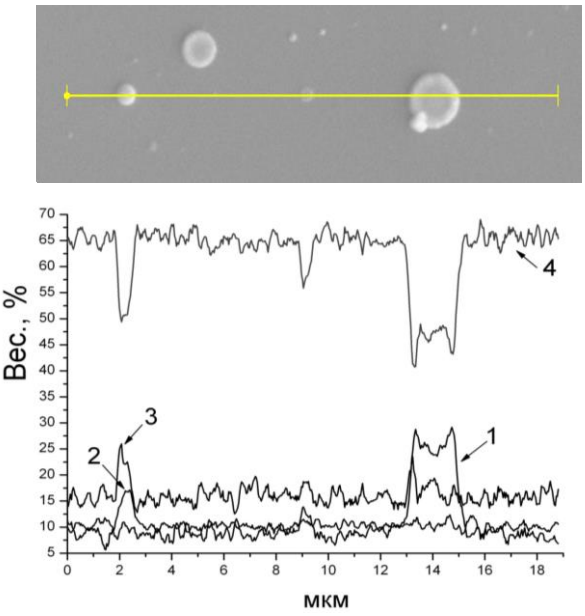


Рис. 2. РЭМ изображение участка поверхности пленки Ag в TiO_2 на Si подложке и распределение элементного состава поверхности по линии на РЭМ изображении: 1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

Fig. 2. SEM image of the surface of Ag film in TiO_2 on Si substrate and the elemental distribution on the surface along the corresponding line on the SEM image: 1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

сравнительна мала. Это связано с низкой энергией катодного пятна, не превышающей 270 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства покрытий Ag в TiO_2 изучались методами электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии (АСМ). По данным АСМ Преобладающий размер частиц Ag лежит в интервале 20-60 нм с поверхностной плотностью 90-150 на 1 мкм^2. Толщины пленок составляют 200-250 нм.

Основной особенностью структур Ag в TiO_2 является наличие в них полосы поглощения, вызванной поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого антикоррозионного защитного слоя TiO_2 толщиной 10 нм увеличивает поглощение структуры примерно на 5%. На оптические характеристики ППР значительное влияние оказывает частота лазерных импульсов, которая в первую очередь определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. На рис. 3 и 4 представлены спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO_2 с защитным слоем TiO_2 для частоты лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц. Спектры рис.3 указывают на значительную величину максимума поглощения, которая возрастает с 72% до 97,5% при изменении частоты импульсов от 1 до 4 Гц. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [2, 3]. Кроме этого, спектры рис.3 свидетельствуют об уменьшении длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов. Такой сдвиг максимума вероятнее всего связан с изменением характерного размера наночастиц се-

ребра. Используя результаты [8], где представлена зависимость положения максимума поглощения от диаметра частиц серебра, можно оценить характерный размер частиц Ag в TiO_2. Для указанных частот лазерных импульсов размер частиц Ag составляет от 30 до 65 нм, что достаточно хорошо согласуется с результатами АСМ.

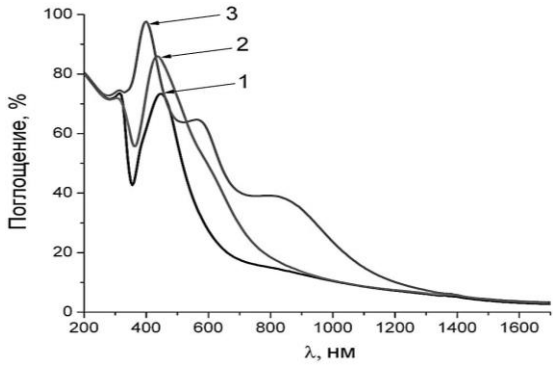


Рис. 3. Поглощение структур Ag в TiO_2 с защитным слоем TiO_2 при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц; 3 – 4 Гц

Fig. 3 Absorption of Ag structures in TiO_2 with a protective TiO_2 layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

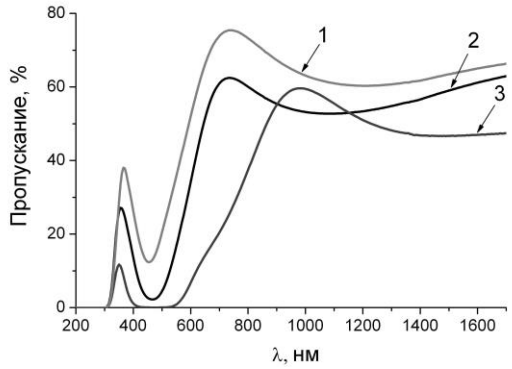


Рис. 4. Пропускание структур Ag в TiO_2 с защитным слоем TiO_2 при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц. 3 – 4 Гц

Fig. 4 Transmission of Ag structures in TiO_2 with a protective TiO_2 layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

С изменением частоты лазерных импульсов изменяется величина и ширина полосы пропускания. Минимум пропускания составляет от 13% до 0.2–0.3%. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2.6.

Заключение

Комбинированный магнетронно-лазерный плазменный поток позволяет формировать покрытия, представляющие собой распределенный по толщине диэлектрической оксидной матрицы массив наноразмерных металлических частиц. Для частиц Ag в матрице TiO_2 определены условия реализации методики и получены структуры, обладающие поверхностным плазмонным резонансом с высоким поглощением до 97.5% и оптической плотностью до 2.6.

Библиографические ссылки

1. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Нижний Новгород: ННГУ; 2006. 83 с.
2. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Шиман Д.И. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке. *Журнал прикладной спектроскопии* 2010; 77(5): 732-736.
3. Popok N.V. Stepanov A.L., Odzhaev V.B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy* 2005; 72(2): 229-234.
4. Krzanowski J. E., Nainaparampil J.J., Phani A.R. Mechanical and tribological properties of sub- and superstoichiometric Ti–C and Ti–Si–C films deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2003; 21(6): 1829–1836.
5. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec Ja., Zemek J. Hybrid laser—magnetron technology for carbon composite coating *Laser Physics* 2009; 19(2): 149–153.
6. Бурмаков А.П., Людчик О.Р., Кулешов В.Н. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы. *Вестник БГУ* 2016; 1(2): 41-48.
7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра:достижения и перспективы. *Успехи химии* 2008; 77(3): 242-269.

References

1. Gorshkov O.N., Tetelbaum D.I., Mikhailov A.N. Nanoscale particles of silicon and germanium in oxide dielectrics. Formation, properties, application. Nizhny Novgorod: UNN; 2006. 83 p. (In Russian).
2. Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Shiman D.I. Formation and complex investigation of spectral-morphologic parameters of Ag nanoscale phase in polymer film. *Journal of Applied Spectroscopy* 2010; 77 (5): 675−679.
3. Popok N.V. Stepanov A.L., Odzhaev V.B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy* 2005; 72(2): 229-234.
4. Krzanowski J. E., Nainaparampil J.J., Phani A.R. Mechanical and tribological properties of sub- and superstoichiometric Ti–C and Ti–Si–C films deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2003; 21(6): 1829–1836.
5. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec Ja., Zemek J. Hybrid laser—magnetron technology for carbon composite coating *Laser Physics* 2009; 19(2): 149–153.
6. Burmakov A.P., Lyudchik O.R, Kuleshov V.N. Combined magnetron-laser deposition of dielectric coatings comprising metal nanoparticles. *Bulletin of BSU* 2016; 1 (2): 41−48 (In Russian).
7. Krutyakov Ya.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews* 2008; 77 (3): 233−257.

ФОТООКИСЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ ПЛАСТИНКАМИ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец[1)], Ю.М. Шульга[2)]
[1)]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, 119991 Москва, Россия, vnvasilets@yandex.ru*
[2)]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия*

Исследована структура, теплофизические свойства и процессы фотоокисления композитов ПТФЭ с малослойными графеновыми пластинками под действием монохроматического вакуумного излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в атмосфере воздуха. Структура, состав и теплофизические свойства композита ПТФЭ с малослойными графеновыми нанопластинками исследованы методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что малые добавки графитовых нанопластинок 2-6 масс. % приводят к увеличению температуры плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ. Данный эффект связывается с тем фактом, что графеновые нанопластинки служат центрами дополнительной кристаллизации ПТФЭ из смеси. Изменения состава композитов при фотоокислении изучали методом Фурье ИК спектроскопии. Показано, что с увеличением содержания графеновых пластин в ПТФЭ в диапазоне 2-10% значительно повышается стабильность ПТФЭ к фотоокислению, что проявляется в градиентном снижении выхода кислородсодержащих групп, являющихся продуктами фотоокисления. При содержании графеновых пластин в ПТФЭ всего 10% выход кислородсодержащих групп уменьшается более, чем в 10 раз. Защитное действие графеновых пластинок связывается как с эффектом поглощения ими большей части вакуумного ультрафиолетового излучения, вызывающего деструкцию полимера, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции ПТФЭ.

Ключевые слова: графен; ПТФЭ; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК спектроскопия; ДСК; фотоокислительная деструкция.

PHOTOOXIDATION OF PTFE COMPOSITES WITH GRAPHENE NANOPLATELETS BY VACUUM ULTRAVIOLET IRRADIATION.

Victor N. Vasilets[1)], Yuri M. Shulga[2)],
[1)]*N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., 119991 Moscow, Russia, vnvasilets@yandex.ru*
[2)]*National Research Technological University «MISIS», 4 Lenin Ave., 119049 Moscow, Russia*

Polytetrafluoroethylene is one of the most popular and widely investigated polymers due to its unique physical and chemical properties. Particularly the degree of crystallinity for PTFE could be up to 93-98%. – which is one of highest value for the polymers. In addition, the melting temperature of PTFE (about + 327ºC) is known as one of the highest melting temperatures for polymers. PTFE is widely used for different application, particularly in vacuum technique and space technologies. Therefore, temperature stability and photo oxidation resistivity to ultraviolet and vacuum ultraviolet radiation are the most important properties of this polymer. Any new research concerning improvement of thermo and photo- stability of PTFE is very welcome. In this work we investigated the structure and thermal properties of PTFE composites with graphene nanoplatelets as well as photo oxidation of this PTFE composites under vacuum ultraviolet monochromatic radiation with the wavelength 123.6 nm from xenon resonance low pressure lamp in the residual air. The structure, composition and thermal properties of PTFE composites were investigated by FT-IR spectroscopy and differential scanning calorimetry. It was shown that the presence of graphene nanoplatelets significantly increases the photo stability of PTFE composites revealed in gradual decreasing the yield of oxygen containing groups generated as a result of photo-oxidation process at the concentration of graphene nanoplatelets 2-10% in PTFE volume. Photooxidation reaction rate reduced more than 10 times at the concentration of graphene nanoplatelets only 10% in PTFE volume. This protection effect can be attributed to the VUV absorption ability and the radical scavenging action of graphene nanoplatelets.

Keywords: graphene; PTFE; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; DSC; photo-oxidative destruction.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является уникальным по свойствам полимером, даже среди фторуглеродных высокомолекулярных соединений. В частности, из литературы известно, что ПТФЭ относится к полимерам с очень высокой степенью кристалличности [1]. Упорядоченная кристаллическая часть может достигать 93–98%. При этом температура плавления ПТФЭ ($T_п$), т.е. переход из кристаллической в аморфную фазу, происходит при уникально высокой для полимеров температуре (в среднем +327°С). В предыдущих публикациях [2] нами было показано, что температура плавления высококристаллического полимера ПТФЭ в композите, полученном при низкотемпературной пострадиационной полимеризации смеси C_2F_4 с оксидом графена, на 9° выше температуры плавления чистого ПТФЭ, полученного при тех же условиях. Другой актуальной проблемой является повышение фото-стабильности и старения ПТФЭ под действием ультрафиолетового и вакуумного ультрафиолетового излучения в связи с широким использованием его как в вакуумной технике, так и в космическом материаловедении.

В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований структуры и теплофизических характеристик композитов ПТФЭ с малослойными графеновыми нанопластинками (МГНП) в концентрации от 0 до 10 мас. %, а также повышение стабильности таких композитов к фотоокислению под действием монохроматического вакуумного излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в атмосфере воздуха в зависимости от содержания МГНП. Для исследования композитов ПТФЭ в данной работе использовали методы Фурье ИК и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Материалы и методы исследования

В качестве источника ПТФЭ была выбрана водная фторопластовая суспензия марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащая 60 мас. % фторопласта-4, кроме того, ОП-7 – в качестве стабилизатора, остальное – вода. МГНП является также товарным продуктом, выпускаемым ООО НаноТех-Центр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15–16%. Методы получения МГНП описаны ранее [3]. Пленки ПТФЭ с добавками МГНП получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Далее смесь наносили ровным слоем на стеклянную пластину, сушили и затем отжигали при температуре 370°C в течение 60 мин. Полученная таким образом пленка имела толщину около 20 мкм и матовый цвет с внешней стороны, тогда как со стороны, соприкасающейся со стеклянной подложкой, она была глянцевой. Были получены пленки с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %. Для исследования фотоокисления композитов плёнку обрабатывали вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм и интенсивностью 8×10^{14} квант/(см^{2}с) на расстоянии 30 мм в течение 120 - 480 мин при давлении воздуха 333 Па.

ИК-НПВО спектры поверхностного слоя пленок композита в диапазоне от 675 см$^{-1}$ до 4000 см$^{-1}$ были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на основе кристалла Ge. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии снимали с использованием прибора “DSC 822” (“Mettler-Toledo”, Испания). Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от –20 до +400°C при минимальной скорости нагрева 5°C в мин.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей C–F. Эти полосы полимера, находятся при 1206 и 1151 см$^{-1}$ (рис. 1, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным колебаниям связи C–F соответственно. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями C–F, фон становится наклонным, а пропускание резко уменьшается особенно при увеличении концентрации МГНП до 5 мас. %. Увеличение наклона и значительное уменьшение пропускания при добавке 5 мас. % МГНП может быть приписано резкому увеличению проводимости образца.

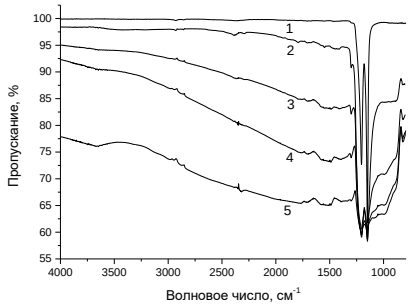


Рис. 1. ИК спектры композита ПТФЭ (кривые 1- 0%, 2 – 2%, 3 – 4%, 4 – 5%, 5 – 6 масс% МГНП

Fig. 1. FT-IR spectra of pure PTFE (1) and PTFE with 2%(2), 4%(3), 5%(4) 6 vol%(5) of graphene nanoplatelets.

На рис. 2 представлены зависимости температуры плавления и кристаллизации ПТФЭ от содержания МГНП.

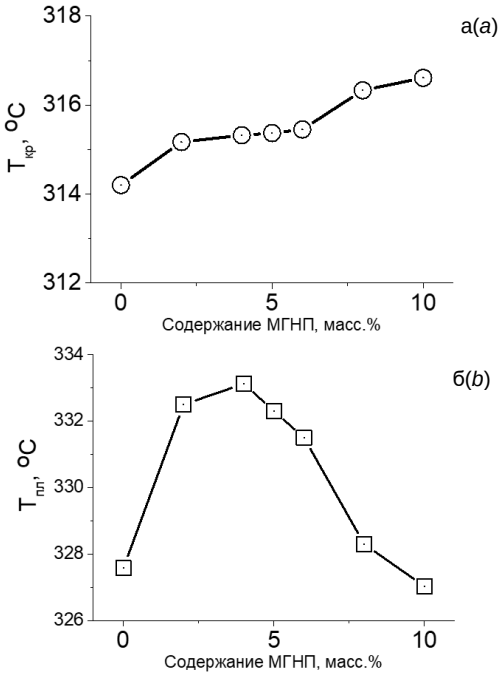


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации Ткр. от содержания МГНП (а), и зависимость температуры плавления Т пл. от содержания МГНП (б)

Fig. 2. Crystallization temperature vs. graphene nanoplatelets concentration % (*a*), melting temperature vs. graphene nanoplatelets concentration % (*b*)

Видно, что добавка графеновых нанопластинок приводит к тому, что температура кристаллизации ПТФЭ в композите пропорционально увеличивается при увеличении содержания МГНП в диапазоне 2–10 мас. %. При этом, температура плавления также сначала увеличивается при малых добавках графеновых нанопластинок (2–6 мас. %), а затем уменьшается, возвращаясь практически к исходной величине при увеличении содержания МГНП до 8–10 мас. %. Такое изменение теплофизических характеристик ПТФЭ в композите можно объяснить

тем, что нанопластинки графена в небольшом количестве, обладая высоким отношением поверхности к объему, служат дополнительными центрами кристаллизации полимера. В результате чего кристаллизация при охлаждении расплава наступает раньше, при более высокойтемпературе, что и приводит к большей степени кристалличности полимера в композите. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что плавление полимера при последующем нагреве происходит при более высокой температуре.

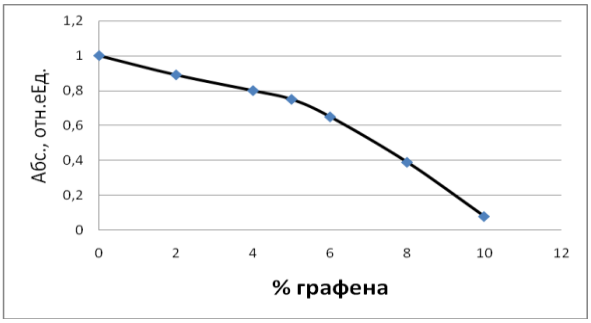


Рис. 3. Интенсивность поглощения линии 1883 $см^{-1}$, пропорциональная концентрации групп –C(O)F, образующихся при фотоокислении на поверхности композита ПТФЭ, в зависимости от содержания МГНП

Fig. 1. Absorbance at 1883 cm^{-1}, proportional to the concentration of C(O)F groups generated during photooxidation on the surface of PTFE vs. concentration of graphene nanoplatelets

В условиях ВУФ-облучения, описанных выше, половина потока ВУФ квантов поглощается кислородом воздуха с образованием атомарного кислорода O, бомбардирующего поверхность ПТФЭ, а вторая половина падает на полимерную плёнку вызывая разрыв связей C-C и C-F с образованием радикалов. Таким образом, инициируется процесс фотоокисления, который сопровождается образованием на поверхности плёнки кислородсодержащих групп C(O)F (линия поглощения в ИК спектре 1883 $см^{-1}$) и разрывом полимерной цепи с образованием двойных концевых связей $–CF=CF_2$ (линия поглощения в ИК-спектре 1773 $см^{-1}$). О степени фотоокисления в этом процессе можно судить, следовательно, по интенсивности поглощения линии 1883 $см^{-1}$ в спектре ИК НПВО. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности линии поглощения 1883 $см^{-1}$, измеренной после 480 мин ВУФ-облучения, от содержания МГНП. Видно, что с увеличением содержания графеновых пластин в ПТФЭ в диапазоне 2-10 об.%. выход кислородсодержащих групп значительно падает, уменьшаясь более, чем в 10 раз по сравнению с чистым ПТФЭ, при содержании МГНП всего 10%. Защитное действие графеновых пластинок связывается как с эффектом поглощения ими большей части вакуумного ультрафиолетового излучения, вызывающего деструкцию полимера, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции ПТФЭ.

Заключение

Установлено, что малые добавки графитовых нанопластинок 2-6 масс. % приводят к увеличению термостойкости ПТФЭ, что проявляется в увеличении температуры плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ. Данный эффект связывается с тем фактом, что графеновые нанопластинки служат центрами дополнительной кристаллизации ПТФЭ из смеси. Показано также, что с увеличением содержания графеновых пластин в ПТФЭ в диапазоне 2-8% значительно повышается стабильность ПТФЭ к фотоокислению, а при содержании графеновых пластин в ПТФЭ 10%. процесс фотоокисления практически прекращается. Защитное действие МГНП связывается как с эффектом поглощения ими большей части ВУФ- излучения, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции.

Библиографические ссылки

1. Пашнин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. *Фторопласты.* Л., «Химия», 1978. 232 с.
2. Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A. Polymer composites prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C 2 F 4 in the presence of graphene-like material: synthesis and characterization. *RSC Adv.* 2015; 5: 9865-9872.
3. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of grephene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014; 5: 294-306.

References

1. Pashnin Y.A. Malkevich S.U. Dunaevskaya T.S. Fluoroplasts, Leningrd, “Chemistry”, 1978; P.232. (In Russian)
2. Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A. Polymer composites prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C 2 F 4 in the presence of graphene-like material: synthesis and characterization. *RSC Adv.* 2015; 5: 9865-9872.
3. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of grephene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014; 5: 294-306.

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНО-ПУСТОТ В СЛОЯХ SiSn ПРИ «ГОРЯЧЕЙ» ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

П.И. Гайдук
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, gaiduk@bsu.by

«Горячая» имплантация ионов He^+ в гетероэпитаксиальные структуры Si/SiSn приводит к самоорганизованному формированию пустот нанометровых размеров. Установлено, что ионное облучение индуцирует вакансии, которые собираются упруго-сжатыми слоями SiSn и преципитатами Sn, предварительно сформированными в слоях кремния. Образование нанопустот сопровождается фазовыми превращениями в преципитатах Sn. Повторная высокотемпературная обработка приводит к удалению нано-пустот и обратному преобразованию фазы Sn. Установлено, что доза имплантированных ионов, а также исходный размер преципитатов существенно влияет на пустоты в преципитатах Sn. Обсуждается влияние упругих деформаций на пространственное разделение точечных дефектов, а также на диффузионное перераспределение вакансий и атомов Sn в области локализации преципитатов олова.

Ключевые слова: нанопустоты; сплавы SiSn; горячая имплантация; структурные изменения; ПЭМ.

SELF-ASSEMBLING OF NANO-VOIDS IN SiSn LAYERS AFTER “HOT” ION IMPLANTATION

Peter Gaiduk
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, gaiduk@bsu.by

Nanometer-size voids are registered in Si/SiGe(Sn) heteroepitaxial structures after He^+ ions implantation in hot conditions. The layers of $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ are grown at 220 °C by molecular beam epitaxy (MBE) on (001)-Si substrates. Decomposition of supersaturated continuous SiSn layers to Sn-precipitates of different size is performed during furnace thermal treatment at 600–900 °C for 20 min. Samples are then implanted with 27 keV He^+ ions with a dose of 6×10^{14} - 2×10^{15} cm^{-2} at 250ºC. Implantation induces vacancies that are collected by elastically compressed SiGe(Sn) layers and by Sn precipitates previously formed in silicon layers. The melting of Sn precipitates in a solid Si matrix strongly increases elastic compressive strain, which causes an influx of vacancies to precipitates and out-diffusion of Sn atoms into the layer. The dose dependence and effect of size on the out-diffision of Sn atoms and the formation of nanovoids in Sn precipitates are investigated. It has been found by TEM that the final stage of the evolution of nanovoids is the formation of cavities with a tin shell of atomic thicknesses on the inner surface. The diffusion of Sn atoms from precipitates into the Si matrix, as well as the formation of voids in Sn precipitates, contributes to the β-α-Sn phase transformation. Strain-enhanced separation of point defects along with vacancy-assisted Sn out-diffusion and precipitate dissolution are discussed.

Keywords: Nanovoids; SiSn alloys; hot ion implantation; structural changes; TEM.

Введение

Нанопустоты и полые наночастицы (типичный размер <100 нм) используются для геттерирования нежелательных примесей и точечных дефектов в СБИС, построении аккумуляторов большой емкости, катализаторов, адсорбентов и фильтров тонкой очистки в химической промышленности, нано-контейнеров для прецизионной доставки лекарств в медицине [1]. Для микро- и опто-электронных применений особый интерес представляют нанопустоты, самоорганизованные в одномерные, двумерные или трехмерные массивы. Особый интерес представляет подход, основанный на пространственном разделении точечных дефектов вблизи упругодеформированных слоев с последующим накоплением вакансий и их трансформацией в нанопустоты [2-4]. В этих работах было продемонстрировано формирование пустот нанометровых размеров, локализованных исключительно в пределах напряженных слоев SiGe в Si-матрице.

В настоящей работе в качестве источника упругих деформаций и контейнера для вакансий использованы преципитаты олова, встроенные в подложку кремния. Для генерации вакансий и увеличения их диффузионной подвижности применялась имплантация ионов He^+ при повышенной температуре.

Методика эксперимента

Слои $Si/Si_{0.98}Sn_{0.02}$ выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (001)-Si на установке VG Semicon V80. После десорбции SiO_2 с поверхности при 850ºC последовательно выращивали скрытый 30 нм слой $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ при T = 220°C и поверхностный 300 нм слой Si при T = 500°C. После этого пластины подвергали термической обработке при 600-900°C в течение 20 мин в атмосфере сухого азота для распада пересыщенного твердого раствора $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ и формирования преципитатов Sn различного размера и плотности. Образцы структур имплантировали ионами He^+ с энергией 27 кэВ дозой 6×10^{14} - 2×10^{15} $см^{-2}$ при температуре 250ºC. Для сравнения часть образцов была имплантирована при комнатной температуре (RT) или при T = 100, 150 или 400°C. Часть имплантированных образцов дополнительно отжигали при T = 900°C в течение 30 мин.

Полученные структуры исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарном (PV-ПЭМ) и поперечном (X-ПЭМ) сечениях с использованием микроскопа Philips CM20 при действующем напряжении 200 кВ. Элементный состав слоев и профили распределения атомов Sn по глубине измеряли с помощью спектрометрии РОР.

Результаты и их обсуждение

Типичные Х-ПЭМ-изображения слоев Si/SiSn после их выращивания, термообработки и ионной имплантации показаны на рис. 1. Видно, что после выращивания (рис. 1а) не формируются дислокации или выделения примеси. Вместе с тем обнаружен столбчатый контраст внутри слоя $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ на глубине 300-330 нм, который обусловлен латеральной наносегрегацией атомов Sn. Поскольку концентрация Sn в слое сплава $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ значительно выше, чем равновесный предел растворимости Sn в Si (~ 5×10^{19} см$^{-3}$), термообработка выращенных структур при температуре 900 °С приводит к распаду пересыщенного раствора SiSn и образованию выделений второй фазы – наноразмерных преципитатов Sn (рис. 1 (б)). ПЭМ-исследования в режимах высокого разрешения позволили установить, что преципитаты имеют форму тетракаидекаэдров, которые ограничены плоскостями {111} и {100}. Дифракционные исследования показывают, что преципитаты β-фазы Sn ориентированы относительно кремния как: (220) Si ‖(200) β-Sn и (200) Si ‖(101) β-Sn, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

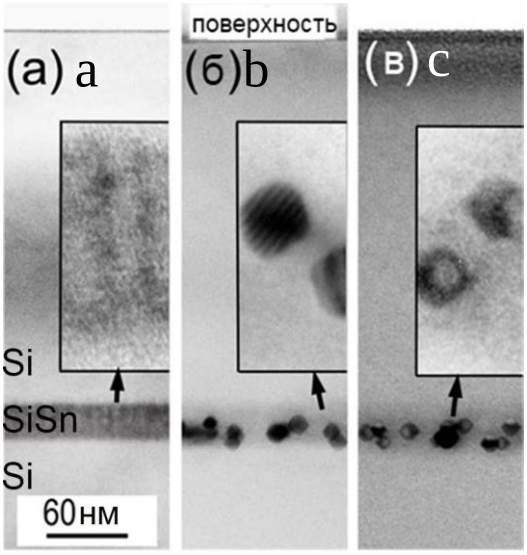


Рис. 1. Х-ПЭМ-изображения слоев Si/SiSn/Si после выращивания (а), ТО при 900 ºС (б) и имплантации 6×10^{14} см$^{-2}$, ионов He^+ при Т=250 ºС (в). На вставках – увеличенные изображения преципитатов Sn

Fig. 1. X-TEM images of Si/SiSn/Si layers after MBE growth (a), thermal treatment at 900 ºC (b) and implantation 6×10^{14} He^+/cm^2 at 250 ºC (c). The insets are enlarged images of Sn precipitates

Имплантация ионов He^+ (30 кэВ, 6×10^{14} см$^{-2}$) при повышенной температуре (250 ºС) приводит к сильной модификации микроструктуры преципитатов Sn. В частности, ПЭМ-исследования (рис. 1 (в)) показали, что имплантация ионов He^+ сопровождается формированием пустот размером 2-3 нм в преципитатах Sn. Пустоты локализованы внутри преципитатов Sn (рис. 1 (в) и рис. 2). Дифракционные исследования демонстрируют исчезновение рефлексов, связанных с фазой β-Sn в образцах после ионной имплантации; одновременно появляются рефлексы, которые связаны с дифракцией на границе раздела Si/α-Sn, что свидетельствует о фазовом превращении β- Sn →α-Sn.

Из сопоставления данных ПЭМ (рис. 1 б и в) можно сделать вывод, что имплантация 6×10^{14} см$^{-2}$ ионов He^+ не увеличивает средний размер преципитатов Sn, но уменьшает их количество, в основном из-за растворения преципитатов малого размера. Количество атомов Sn, которые отделяются и покидают преципитаты (растворение малых преципитатов и образование пустот в больших), можно приблизительно оценить как 0.3×10^{15} см$^{-2}$. При этом результаты РОР измерений интегрального количества атомов Sn в слое $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ не показывают какого-либо заметного перераспределения атомов Sn из слоя сплава SiSn в матрицу. В дополнение поперечные ПЭМ изображения в режиме Z-контраста демонстрируют сохранение толщины слоя сплава SiSn; таким образом, после имплантации и формирования нано-пустот в преципитатах Sn большинство атомов Sn сохраняется внутри исходного слоя SiSn. Таким образом, из анализа данных ПЭМ следует, что образование пустот в преципитатах Sn сопровождается перераспределением атомов Sn из преципитатов в слой SiSn.

Установлено, что размер пустот и морфология наночастиц Sn зависят от дозы имплантированных ионов. Пустоты имеют малый размер (около 1-3 нм) после имплантации 6×10^{14} $He^+/см^2$ (рис. 2 а, б), они увеличиваются до 2-5 нм после дозы 2×10^{15} $He^+/см^2$ (рис. 2 в, г), и, наконец, преобразуются в полости, стенки которых покрыты тонким слоем олова после имплантации 6×10^{15} $He^+/см^2$ (рис. 2 д, е). ПЭМ-изображения атомного разрешения (рис. 2 б, г, е) свидетельствуют об алмазоподобной структуре α-Sn – фазы в преципитатах с порами.

При прохождении через слои Si/SiSn/Si ионы He^+ теряют свою энергию, что приводит к формированию точечных дефектов – междоузлий (I) и вакансий (V). Согласно расчетам SRIM, во всем слое генерируется около 10 вакансий на один ион He^+ с энергией 27 кэВ. Помимо кластеризации и рекомбинации с междоузлиями, значительное количество вакансий взаимодействуют с упруго-деформированными слоями SiSn и преципитатами Sn. Естественно предположить, что деформационные градиенты приводят к эффективному перемещению вакансий в места с более высокой степенью сжатия кристаллической решетки. В настоящей работе температура имплантации была достаточно высокой (250 ºС), чтобы расплавить преципитаты олова как в объемном (232 ºС), так и в пространственно-ограниченном их состоянии (200-210 ºС); при этом окружающая матрица Si остается твердой ($T_{пл}$ = 1420ºС). Поскольку коэффициенты теплового объемного расширения твердого Sn (22×10^{-6} C^{-1}), расплавленного Sn (113×10^{-6} C^{-1}) и твердого Si (9×10^{-6} C^{-1}) существенно различаются, нагрев и плавление преципитатов Sn приводит к появлению больших деформаций сжатия в преципитатах Sn, а также в областях их ближайшего окружения. В то же время высокая температура облучения стимулирует диффузионную подвижность вакансий на расстояние, достаточное для их перемещения из объема и присоединения к упруго-сжатым преципитатам Sn. С другой стороны, пересыщение слоев вакансиями приводит к ускоренной диффузии ато-

мов Sn, так как хорошо известно, что атомы Sn диффундируют в кремнии преимущественно по вакансионному механизму [6, 7]. Ввиду незначительного значения энергии связи атомов Sn в расплавленных преципитатах и учитывая радиационное ускорение диффузии можно предположить, что этот механизм является наиболее правдоподобным для объяснения быстрой диффузии Sn из преципитатов при горячей ионной имплантации.

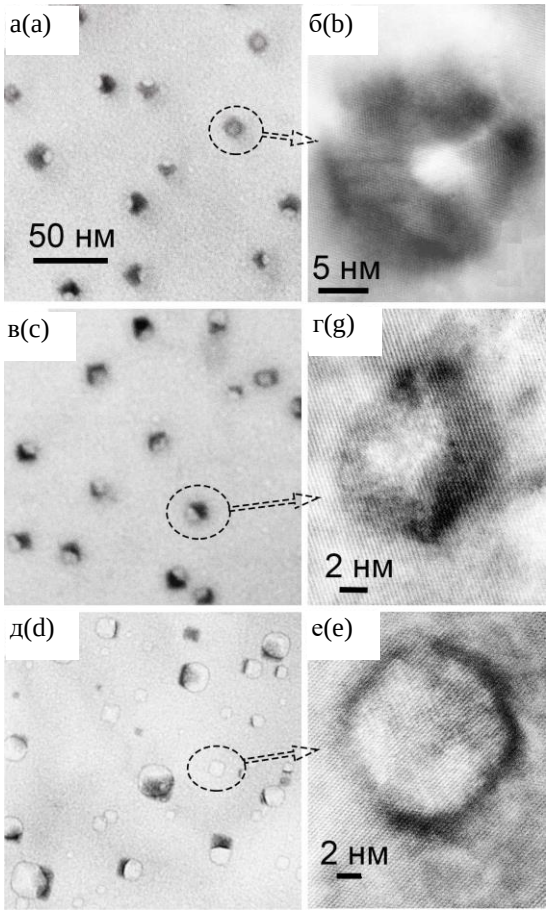


Рис. 2. ПЭМ-изображения преципитатов Sn в слоях Si/SiSn/Si после имплантации He^+ при T=250ºC в зависимости от дозы облучения: а, б - 6×10^{14} $см^{-2}$; в, г - 2×10^{15} $см^{-2}$; д, е - 6×10^{15} $см^{-2}$; б, г, е – снимки атомного разрешения

Fig. 2. TEM images of Sn precipitates in Si/SiSn/Si layers after He^+ implantation at 250ºC depending on the implantation dose: (a, b) 6×10^{14} cm^{-2}, (c, g) 2×10^{15} cm^{-2} and (d, e) 6×10^{15} cm^{-2}; (b, d, e) - atomic resolution images

Накопление вакансий внутри преципитатов Sn и диффузия атомов Sn в окружающую Si-матрицу являются благоприятными факторами для β-α-фазового превращения олова. Механизм формирования α-Sn в Si обсуждался также в работах [5, 8], в которых было установлено, что нанопустоты в слоях Si/SiSn заполнены эндотаксиально выращенной α-фазой олова. Сформированные в [5, 8] наночастицы Sn имели структуру типа алмаза и форму тетракаидекаэдра. В настоящем исследовании, в дополнение к эндотаксиальному механизму формирования преципитатов в условиях избыточной концентрации вакансий (избыточного объема) образованию α-Sn благоприятствует градиент состава сплава SiSn, который образуется за счет диффузии атомов Sn из преципитатов. Преципитаты α-Sn в матрице Si обладают потенциально высокой энергией упругого рассогласования кристаллических решеток, поэтому уменьшение энергии может происходить за счет формирования композиционно-переменного слоя SiSn, вокруг преципитатов с одной стороны, а также за счет перенасыщения вакансиями преципитатов - с другой.

Заключение

Таким образом, можно резюмировать, что после облучения слоев Si/SiSn/Si ионами He^+ в горячих (250 ºC) условиях происходит формирование наноразмерных пустот в преципитатах олова. Плавление преципитатов Sn в твердой Si матрице приводит к возникновению упругих сжимающих деформаций, которые обуславливают приток вакансий к преципитатам и диффузионный отток атомов Sn в матрицу. Исследована дозовая зависимость и эффект размера на отток атомов Sn и формирование нанопустот в преципитатах Sn. Установлено, что конечной стадией эволюции нанопустот является формирование полостей с оболочкой олова атомарных толщин на внутренней поверхности. Диффузия атомов Sn из преципитатов в Si-матрицу, а также образование пустот в прецититатах Sn способствует фазовому превращению β-α-Sn.

Благодарности

Автор признателен Дж.Л. Хансену за выращивание Si/SiSn структур и А.Н. Ларсену за полезные дискуссии. Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ (проект Т18Р-190, № ГР 20181511) и ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (№ ГР 20190644).

Библиографические ссылки / References

1. Dement'ev V., Haghi A., Kodolov V. Nanoscience and Nanoengineering. N.Y.: Apple Acad. Press; 2019. 384 p.
2. Gaiduk P.I., Hansen J.L., Larsen A.N., Steinman E.A. Nanovoids in MBE grown SiGe alloys in-situ implanted with Ge^+ ions. *Physical Review* 2003; B67: 235310 (7p).
3. Gaiduk P., Larsen A., Wesch W. Strain-driven defect evolution in Sn^+ implanted Si/SiGe multilayer structure. *Nucl. Instr.Meth. in Phys. Res*. 2009; B267: 1239-1242.
4. Gaiduk P.I., Larsen A.N. Self-assembled Au dots in SiGe/Si layers for plasmonic application. *Phys. Status Solidi*. 2014; A211(11): 2455–2460.
5. Fyhn M.F., Chevallier J., Larsen A.N., Feidenhans R.K., Seibt M. α-Sn and β-Sn precipitates in annealed epitaxial SiSn. *Phys. Rev.* 1999; B60: 5770-5782.
6. Girifalco L.A., Welch D.O. Point Defects and Diffusion in Strained Metals, N.Y., Gordon and Breach; 1967. 187 p.
7. Kringhøj P., Larsen A.N. Anomalous diffusion of tin in silicon. *Phys. Rev.* 1997; B56: 6396-6405.
8. Lei Y., Mock P., Topuria T., Browning N.D., Ragan R., Min K. S., Atwater H.A. Void-mediated formation of Sn quantum dots in a Si matrix. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 82: 4262-4266.

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЖЕЛЕЗА С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

В.И. Головчук[1)], Ю.А. Бумай[2)], М.Г. Лукашевич[1)], И.А. Файзрахманов[3)], Р.И. Хайбуллин[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by
[2)]*Белорусский национальный технический университет,*
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, yuabumai@bntu.by
[3)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@kfti.knc.ru*

Представлены результаты измерений величины поперечного и продольного магнитосопротивления при комнатной температуре в тонких пленках железа, полученных метод ионно-стимулированного осаждения металла на кремневую подложку. Исходно осажденные пленки железа проявляют перпендикулярную магнитную анизотропию, которая полностью исчезает после термического отжига пленки в вакууме. Обнаружено сильное влияние перпендикулярной магнитной анизотропии в железной пленке на форму и параметры кривых гистерезиса магнитосопротивления, регистрируемых при различных углах сканирования магнитного поля по отношению к плоскости пленки и пики, обусловленные рассеянием носителей заряда доменными стенками.

Ключевые слова: пленка; железо; гистерезис; магниторезистивный эффект; магнитное поле.

MAGNETORESISTIVE EFFECT IN THIN IRON FILMS WITH PERPENDICYLAR MAGNETIC ANISOTROPY

Viktoria Golovchuk[1)], Yuri Bumai[2)], Mikhail Lukashevich[1)], Ildar Faizrakhmanov[3)], Rustam Khaibullin[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by*
[2)]*Belarussian National Technical University,*
65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, yuabumai@bntu.by
[3)]*Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific center of RAS", 10/7 Sibisky trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru*

Measurements of transverse and longitudinal magnetoresistive effect in thin (80 nm) films of iron prepared by ion-assisted deposition on silicon substrates have been curried out at room temperature in a swepping magnetic field up to 1,5 T. As- prepared films shown perpendicular magnetic anisotropy which vanishes after annealing at 600 ˚C in vacuum. It was shown that magnetoresistanse of as-prepared films depends on magnetic prehistory of the sample and angle between magnetic field direction and plane of the sample. Peaks of magnetoresistive effect because of domain walls scattering have been observed at B≈0,25T.

Keywords: film; iron; hysteresis; magnetoresistive effect; magnetic field.

Введение

Нахождение корреляции между магнитной микроструктурой и электрическими, магнитными и гальваномагнитными характеристиками тонкой магнитной пленки является актуальной научно-исследовательской задачей вследствие широкого применения магнитных пленок в магнитоэлектронике и спинтронике [1]. В данной работе тонкие (80 нм толщиной) нанокристаллические пленки α-фазы железа были получены на кремневой подложке методом ионно-стимулированного осаждения. Элементно-фазовый состав и магнитное поведение как исходно-осажденных, так и последовательно отожженных в вакууме пленок железа описаны нами ранее в [2]. Было показано, что исходно-осажденные пленки железа, помимо доминирующего вклада анизотропии формы в магнитное поведение пленки при высоких полях, проявляют перпендикулярную магнитную анизотропию и характерную полосовую доменную структуру при низких значениях магнитного поля (вплоть до 0.15 Тл). Перпендикулярная магнитная анизотропия полностью исчезала после термического отжига пленки в условиях высокого вакуума. Целью работы являлось установление влияния перпендикулярной магнитной анизотропии на гальваномагнитные характеристики пленок железа, поскольку магнитная микроструктура образца, например, из-за рассеяния носителей заряда (поляризованных электронов) на доменных стенках [3-5] при их перестройке может оказывать существенное влияние на величину и вид магнитополевой зависимиости магнитосопротивления (МС).

Методика эксперимента

Для проведения измерений МС образцы железных пленок брались в форме квадратов 5×5 мм^2. Омические контакты к ним изготавливались путем ультразвуковой пайкой медных проволочек. Вольтамперная характеристика контактов была линейной. Поперечный и продольный магниторезистивный эффекты измерялись при комнатной температуре в режиме стабилизации тока, протекающего вдоль плоскости пленки. Сканирование магнитного поля проводилось до 1.5 Тл в двух направлениях при различных значениях углах (φ) между направлением вектора магнитного поля и плоскостью образца.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 а и б показаны петли гистерезиса поперечного МС исходно-осажденной пленки железа с перпендикулярной магнитной анизотропией при параллельной φ=0˚ (а) и перпендикулярной φ=90˚ (б) ориентации направление магнитного поля - плоскость пленки. Стрелками на рисунке показана последовательность изменения величины и направления магнитного поля во время измерений.

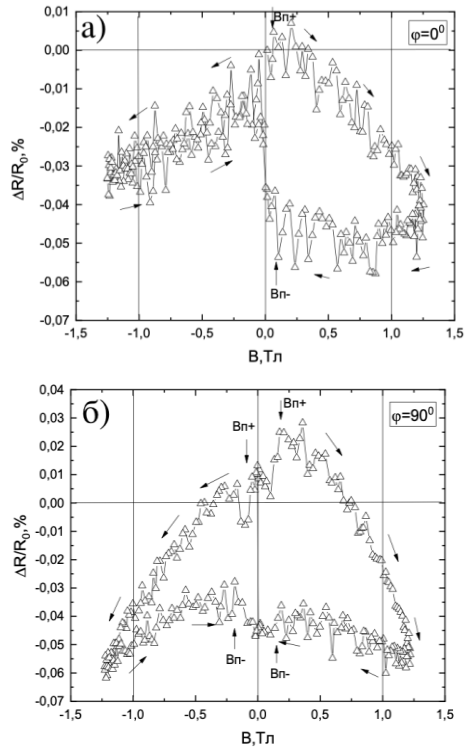


Рис. 1. Петли гистерезиса поперечного МС исходной пленки железа, измеренные при φ=0 º (а) и φ=90 º (б)

Fig.1. Hysteresis loops of the transverse MS of the original iron film, measured at φ = 0 º (a) and φ = 90 º (b)

Можно видеть, что сопротивление пленки очень сильно зависит от величины и направления сканирования магнитного поля, т.е. от магнитной предыстории процесса намагничивания образца. С увеличением магнитного поля в направлении, условно обозначенном “В+”, в области слабых магнитных полей наблюдается незначительный рост сопротивления (положительное МС – ПМС). Ширина области магнитных полей, в которых ПМС наблюдается, возрастает с увеличением φ и оно достигает максимального значения в поле В ≈ 0,25 Тл, а при В > 0,75Тл магниторезистивный эффект изменяет знак на отрицательный (ОМС). Заметим, что сопротивление образца не возвращается к исходной величине при последующем уменьшении поля от максимальной величины В+ до нуля, т.е. образец проявляет остаточную намагниченность и его сопротивление в намагниченном состоянии при любых φ меньше, чем у полностью размагниченного.

Иная магнитополевая зависимость поперечного МС наблюдается при последующем сканировании магнитного поля в направлении “В-”. Так при φ = 0º наблюдается только ОМС и величина ОМС при уменьшении поля до нуля практически возвращается к исходному состоянию. Однако эта разница существенно возрастает с увеличением φ и петля гистерезиса раскрывается, достигая максимальной величины раскрытия при φ = 90˚ (рис. 1 б). Следует также отметить, что при φ > 75˚ и увеличении и уменьшении магнитного поля в направлении “В-” на магнитополевых зависимостях отчетливо наблюдаются пики в поле $B_п \approx 0{,}25$ Тл. Эти пики практически неразличимы на уровне шумов при меньших φ и обозначены как $B_п$-↑ и $B_п$-↓, соответственно.

Из вида магнитополевых зависимостей МС в исходно-осажденной пленке железа можно заключить, что наблюдаемый эффект не связан с действием силы Лоренца, а определяется наличием магнитного упорядочения в пленке, т.е. является анизотропным МС (АМС), величина и вид магнитополевой зависимости которого определяются величиной намагниченности и углом между протекающим током и намагниченностью образца. Согласно феноменологической теории АМС [6, 7] увеличение сопротивления ферромагнетика в магнитном поле наблюдается при параллельной ориентации протекающего тока и намагниченности. Поэтому логично заключить, что в исходных образцах с ПМА намагниченность не ортогональна плоскости пленки, а имеет угол с ней меньше 90º. Причем угол между направлениями намагниченности и тока при намагничивании в направлении В+ больше 90º, что приводит к существенной перестройке доменной структуры, которая сохраняется при уменьшении поля до нуля, приводя в меньшей величине сопротивления в намагниченном состоянии. Так как угол ток-намагниченность при намагничивании в направлении В- меньше 90˚, то это не приводит к значительной перестройке доменной структуры и, соответственно, близким величинам сопротивления в максимальном и нулевом поле В- (рис. 1 а). Как и следовало ожидать, при φ = 90º в обоих направлениях магнитного поля происходит близкая перестройка доменной структуры и петля гистерезиса МС имеет симметричный вид (рис. 1 б).

Наличие пиков МС при перемагничивании образца в направлении В- при углах, близких к φ = 90º, обусловлено рассеянием носителей доменными стенками при резкой перестройке доменной структуры образца вблизи поля необратимых изменений доменной структуры в случае перемагничивания в противоположном направлении.

На рис 2 а и б приведены пели гистерезиса поперечного МС, измеренные после отжига при Т=600 ºС в вакууме, в которых отсутствует ПМА.

Из сравнения рис. 1 и рис. 2 можно видеть, что отжиг образцов приводит к кардинальному изменению как величины, так и вида магнитополевых зависимостей МС. Так знак МС до φ = 75º только положительный и его величина, как минимум, в три раза больше. При этом отчетливо наблюдается аддитивное сложение положительной и отрицательной компонент с доминированием отрицательной в сильном поле при φ > 85º.

Аналогично исходным образцам ОМС в отожженных в области ПМС при малых φ и уменьшении поля от В+ до нуля петля гистерезиса

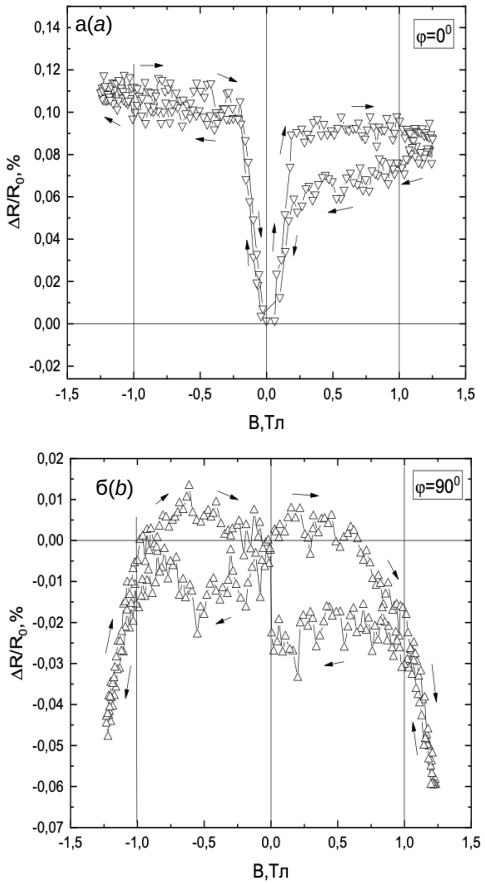


Рис. 2. Петли гистерезиса поперечного МС в отожженных пленках железа, измеренные при φ=0º (а) и φ=90º (б)

Fig. 2. Hysteresis loops of transverse MS in annealed iron films, measured at φ = 0º (*a*) and φ = 90º (*b*)

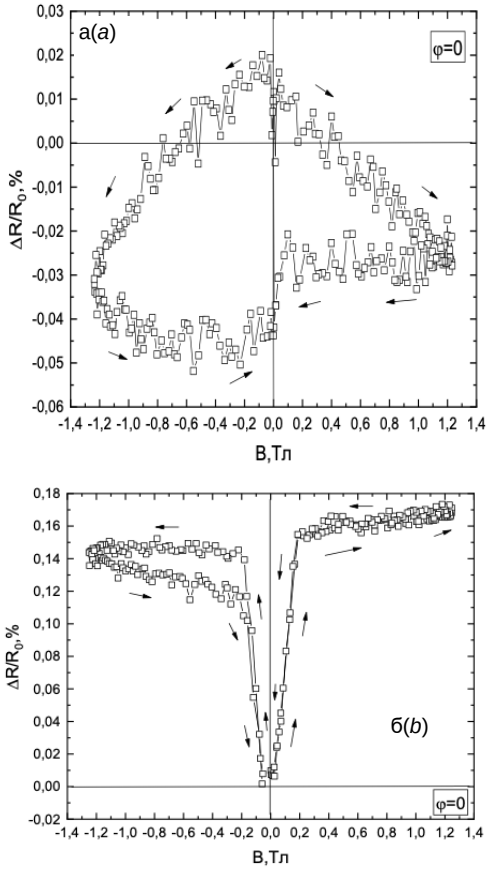


Рис. 3. Петли гистерезиса продольного МС в исходных (а) и отожженных (б) пленках железа

Fig. 3. Hysteresis loops of the longitudinal MS in the initial (*a*) and annealed (*b*) iron films

открытая, и закрытая в направлении B-. Она также становится открытой в поле B- при $\varphi > 85^{\circ}$. Так как в отожженных пленках намагниченность лежит в плоскости пленки, то положительный знак МС свидетельствует о первоначальном повороте намагниченности до направления тока и насыщении величины ПМС до полей технического насыщения железа. Из-за разницы углов между намагниченностью - направлением полей B+ и B-асимметричный вид петли гистерезиса при $\varphi = 0^{\circ}$ трансформируется в симметричный при $\varphi = 90^{\circ}$.

Как и следовало ожидать петли гистерезиса продольного МС как в исходных, так и отожженных пленках, показанные на рис 3 (а) и (б), достаточно хорошо коррелируют с петлями поперечного МС когда магнитное поле параллельно плоскости пленки.

В исходных пленках ПМС наблюдается только в слабом магнитном поле до $B \cong 0{,}5$ Тл, независимо от направления, а в сильном поле МС становится отрицательным так же, как и в случае скрещенных полей. При этом при уменьшении магнитного поля от максимальной величины до нуля независимо от направления поля сопротивление образца в намагниченном состоянии остается меньше по сравнению с сопротивлением при B = 0. Продольное МС в отожженных пленках (рис. 3 б) имеет только положительный знак. Как и поперечное при $\varphi = 0$ оно достигает насыщения при $B \approx 0.25$Тл. При этом его величина даже несколько больше, чем поперечного и достаточно хорошо коррелирует с поперечным при $\varphi = 0$. Открытость петли гистерезиса продольного в противоположном по отношению к поперечному МС направлению поля обусловлена тем, что в этом случае угол между током и намагниченность больше 90 в направлении поля B-.

В заключение подчеркнем, что в случае диамагнитных металлических пленок продольный эффект ничтожно мал [8] при лоренцевском МС. Отрицательная величина в сильном поле продольного МС в исходных пленках и большая величина продольного ПМС в отожженных пленках также подтверждает определяющее влияние намагниченности пленки на формирование в ней магниторезистивного эффекта.

Заключение

Магниторезистивный эффект в пленках железа, полученных методом ионно-ассистированного осаждения, показывает сильную зависимость от наличия в пленке перпендикулярной магнитной анизотропии, магнитной предыстории образца и термообработки. Как в исходных, так и в отожженных пленках в зависимости от угла между плоскостью пленки и направлением магнитного поля он может иметь как положительный так и отрицательный знак с доминированием отрицательной компоненты

в сильном магнитном поле при углах между направлением магнитного поля и плоскостью пленки близких к 90˚. Продольный магниторезистивный эффект согласуется с поперечным, когда магнитное поле параллельно плоскости пленки. При этом в отожженных пленках он имеет только положительный знак. В пленках с перпендикулярной магнитной анизотропией при B ≈ 0.25 Тл обнаружены пики МС, обусловленные рассеянием носителей заряда доменными стенками при перемагничивании образца.

Н.М. Лядов благодарит РФФИ (проект № 18-32-00203) за финансовую поддержку данной работы в отношение синтеза пленок железа с перпендикулярной магнитной анизотропией.

Библиографические ссылки / References

1. Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Lauhoff G. Magnetism in ultra thin film structures. *Reportson Progress in Physics* 2008; 71(5): art. 056501.
2. Lyadov N.M., Bazarov V.V., Vagizov F.G., Vakhitov I.R., Dulov E.N., Kashapov R.N. et al. Structural and magnetic studies of thin Fe^{57} films formed by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science* 2016; 378: 114-119.
3. Sofin R.J., Arora S.K., Shvets I.V. Positive antiphase boundary domain wall magnetoresistance in Fe_3 O_4 (110) heteroepitaxial films. *Physical Review.* 2011; 83(13): 134436-1134436-9.
4. Rudiger U., Yu J., Thomas L. [et al.] Magnetoresistance, micromagnetism, and domain-wall scattering in epitaxial hep Co films. Phys. Rev. 1999; 59(18): 11914-11918.
5. Xu Y. B., Vaz C. A. F., Hirohata A. et al. Magnetoresistance of a domain wall at a submicron junction. *Physical Review*. 2000; 61: 14901-14904.
6. Birss R. R. The saturation magnetostriction of polycrystals. *Pros. Roy. Sos*. 1960; 75: 8-16.
7. Campbel I.A., Fert A. «Transport Properties of Ferromagnets» in Ferromagnetic Materials. Amsterdam, New York, Oxford. 1982. 747-805.
8. Beer A.G. Galvanomagnetic effects in semiconductors. *Solid state physic* (Suppl. 4); ed. F. Zeitz, D. Turnbull. N. Y., London, 1963. 418 p.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

А.А. Горбачев, О.Н. Третинников
Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

В работе реализован способ необратимой иммобилизации плазмонных наночастиц серебра на пластиковой подложке (пленке полипропилена) путем их фотоактивированного темплатного синтеза в полиакриловой кислоте, ковалентно связанной с подложкой. Исследованы оптические свойства полученных наночастиц методами абсорбционной и КР спектроскопии. Получены данные о зависимости положения и интенсивности полосы плазмонного резонанса и, как следствие, размеров и количества образующихся наночастиц от продолжительности реакции (времени УФ облучения). Исследована эффективность полученных наноматериалов в качестве субстратов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света в зависимости от продолжительности синтеза наночастиц. Получено более чем 100-кратное усиление спектра комбинационного рассеяния света красителя Rhodamine B.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние; наночастицы; серебро; темплатный синтез; поверхностная иммобилизация; оптические свойства; сенсоры.

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL ENSEMBELS OF SILVER NANOPARTICLES, IMMOBILIZED ON FLEXIBLE POLYMER SUBSTRATE

A.A. Gorbachev, O.N. Tretinnikov
B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Nanosized silver particles irreversibly bound to plastic substrates have been obtained by the covalent attachment of polymer template to the substrate surface by means of surface graft polymerization and subsequent template-based photochemical synthesis of the nanoparticles in the surface-grafted polymer layer. Obtained nanoparticles display strong plasmonic absorbance at 350–600 nm. Its intensity growth and peak maximum shifts to the longer wavelength with the increase of UV irradiation time during the synthesis, which indicates growth in the number of nanoparticles and increase in nanoparticles size respectively. With the use of the obtained nanomaterials as SERS substrates, more than 100 times amplification of Raman signal was achieved on Rhodamine B.

Keywords: SERS; nanoparticles; silver; template synthesis; surface immobilization; optical properties; sensors.

Введение

ГКР – уникальный метод, позволяющий детектировать и анализировать молекулы в следовых количествах по их колебательным спектрам. Его сверхвысокая чувствительность обусловлена огромным (до 10^{10}) усилением КР света молекулами, адсорбированными на плазмонных наноструктурах. Широкое практическое применение спектроскопии ГКР сдерживается отсутствием субстратов, которые бы были недорогими, гибкими, изготавливались простыми производительными методами, обладали высокой, устойчивой и равномерной по всей поверхности ГКР-активностью. Разработка ГКР-субстратов, обладающих комплексом перечисленных свойств, является в настоящее время ключевой проблемой в спектроскопии ГКР [1].

Последние десять лет активно исследуются и совершенствуются способы получения двух- и трехмерных ансамблей плазмонных наночастиц (НЧ) золота и серебра путем их самоорганизации и электростатической стабилизации в чередующихся монослоях полиэлектролитов на подложках из стекла и кремния [2], сообщается о субстратах этого типа на гибких пластиковых носителях [3]. Плазмонные НЧ в рассматриваемых субстратах прочно иммобилизованы в полиэлектролитной матрице. Однако сама матрица связана с подложкой лишь физическими взаимодействиями и поэтому вместе с содержащимися в ней НЧ может отслаиваться от подложки под действием различных растворителей, механических воздействий.

Также известны способы введения плазмонных НЧ в привитую полимерную «щетку» (polymer brush) путем погружения подложки с привитым полимером в коллоидный раствор этих частиц [4]. Но при таком подходе для получения многослойного ансамбля НЧ погружение необходимо многократно повторять, при этом время погружения достигает несколько часов. Это усложняет технологию, повышает затраты и может негативно влиять на качество нанесения НЧ. Для решения этой проблемы в данной работе нами предлагается и исследуется способ необратимой иммобилизации НЧ серебра путем выращивания их непосредственно в поверхностно-привитом полимере методом фотоактивированного темплатного синтеза (рис. 1). Суть данного способа заключается в том, что НЧ синтезируются фотохимическим восстановлением ионов, предварительно иммобилизованных из раствора соответствующей соли в тонком (~100 нм) слое

поверхностно-привитого полимера. Таким образом, получается плотноупакованная трехмерная структура плазмонных НЧ, равномерно распределенных по всему объему привитого полимера.

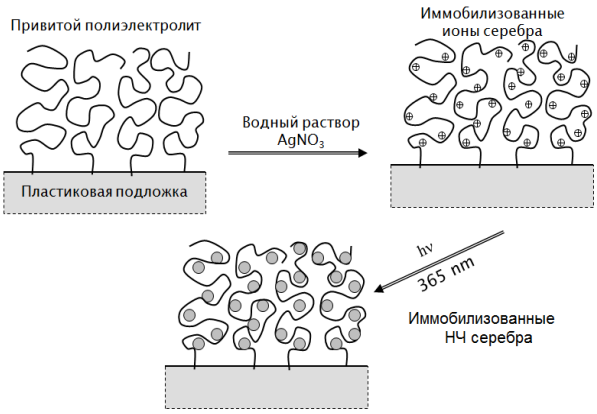


Рис. 1 Схема синтеза плазмонных НЧ серебра в полиэлектролитной матрице-темплате химически привитой к гибкой полимерной подложке

Fig. 1 Synthesis of silver nanoparticles in surface-grafted polyelectrolyte template bound to flexible polymer substrate

Материалы и методы исследования

В качестве пластиковых подложек использовали пленку ПП толщиной 40 мкм. Пленку очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Полимерной матрицей-темплатом служила поверхностно-привитая ПАК, полученная методом УФ-индуцированной прививочной полимеризации, описанным в работе [5].

Для получения НЧ серебра пленки, модифицированные поверхностно-привитой ПАК, фиксировали на дне чашки Петри модифицированной поверхностью вверх, заливали в чашку раствор нитрата серебра (0.1 моль/л) в деионизованной воде, закрывали крышкой, выдерживали 20 мин в темноте и экспонировали в течение заданного времени УФ излучением с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 50 мВт/см^2. После этого пленки промывали в дистиллированной воде в течение 1 мин, споласкивали в новой порции воды и сушили на воздухе.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500.

Для проведения исследования плазмонного усиления КР света готовили раствор красителя Rhodamine B (> 99%, Sigma-Aldrich) в деионизованной воде с концентрацией 10^{-4} моль/л. Далее 0,01 мл раствора наносили на пленки с НЧ серебра. Для проверки и оценки усиления КР на контрольную пленку без НЧ серебра аналогичным образом наносили растворы Rhodamine B с концентрацией 10^{-2}, 10^{-3} и 10^{-4} моль/л. Образцы с нанесенным красителем сушили при комнатной температуре.

Спектры КР регистрировали с помощью спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером, излучающем на длине волны 488 нм (мощность 2 мВт), а также дифракционной решеткой 1200 шт/мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных привитой ПАК, после их УФ облучения в водном растворе $AgNO_3$ в течение заданного времени. Как видно из спектров, с увеличением продолжительности облучения растет интенсивность полосы плазмонного резонанса в области 350-550 нм, а ее максимум смещается с 456 до 462 нм. Сильное поглощение в области 350–600 нм является полосой плазмонного резонанса, характерное для НЧ серебра. Рост интенсивности этой полосы свидетельствует об увеличении количества НЧ серебра, образующихся в процессе синтеза, в то время как смещение максимума пика в длинноволновую область обуславливается увеличением размера частиц [6].

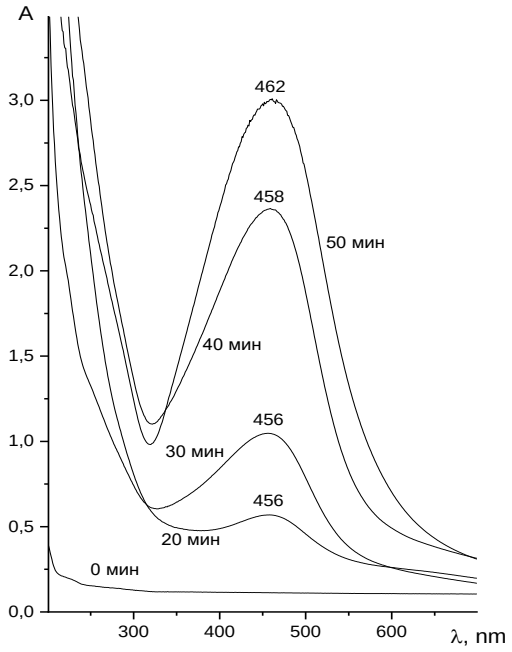


Рис. 2. Спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, зарегистрированные до и после УФ облучения этих пленок в водном растворе $AgNO_3$ в течение заданного времени

Fig. 2 Absorption specters of polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid before and after UV irradiation in $AgNO_3$ solution for a certain period

На рис. 3 (а) представлены ГКР спектры Rhodamine B, нанесенного на привитые пленки с НЧ серебра. В спектрах всех образцов хорошо видны полосы в области 1195, 1276, 1360, 1506 и 1641 см$^{-1}$. По своему положению и форме эти полосы идентичны полосам Rhodamine B [7].

Максимальный сигнал был получен на НЧ, синтезированных в течение 50 мин. Примечательно то, что НЧ, синтезированные в течение 20 мин, усилили сигнал КР эффективнее, чем образцы, синтезированные в течение 30 и 40 мин. Вероятным объяснением этому может быть одновременное протекание двух процессов: 1) увеличение количества и плотности упаковки НЧ, работающее на усиление сигнала КР, 2) снижение доступности НЧ для молекул аналита в результате реорганизации третичной структуры привитых цепей в процессе синтеза. Од-

нако это предположение требует дополнительных исследований.

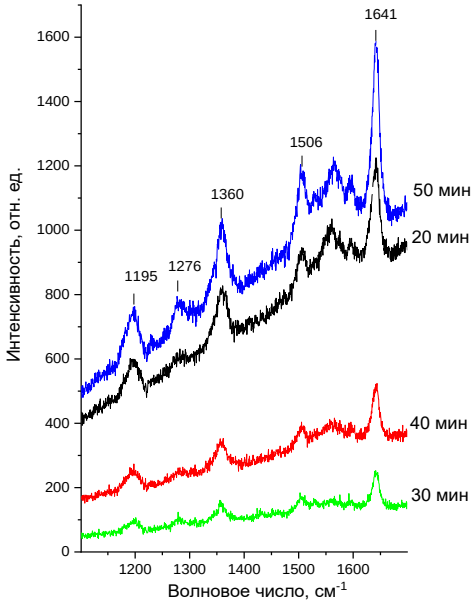


Рис. 3 ГКР спектры Rhodamine B (C = 10^{-4} моль/л) на пленках ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, содержащих НЧ серебра

Fig. 3 SERS spectra of Rhodamine B (C = 10^{-4} mol/l) on the polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid with silver nanoparticles

На рис. 4 представлены спектры КР Rhodamine B, нанесенного из растворов с различной концентрацией на привитые пленки без НЧ серебра. Как видно, при концентрации родамина 10^{-4} моль/л сигнал КР отсутствует и образец сильно люминесцирует. При повышении концентрации на порядок появляется слаборазличимые пики в области 1360 и 1641 $см^{-1}$. Другие характеристические полосы Rhodamine B проявляются только при концентрации 10^{-2} моль/л.

Из сравнения представленных спектров видно, что даже самый слабый спектр ГКР, полученный при концентрации Rhodamine B 10^{-4} моль/л (рис. 3, кривая «30 мин») по интенсивности близок к спектру КР, полученному на образце без НЧ при концентрации красителя 10^{-2} моль/л (рис. 4, кривая 2).

Заключение

Методом фотоактивированного темплатного синтеза получены плазмонные НЧ серебра иммобилизованные на пленках ПП в поверхностно-привитой ПАК. Изучены оптические свойства этих НЧ в зависимости от продолжительности синтеза. Синтезируемые НЧ серебра дают полосу плазмонного резонанса в области 350-600 нм, которая с увеличением времени синтеза растет по интенсивности и смещается в длинноволновую область, что объясняется ростом количества НЧ и увеличением их размеров. Высокая интенсивность поглощения свидетельствует о большом количестве и плотной упаковке плазмонов в привитом слое.

Зависимость ГКР-активности НЧ серебра от продолжительности их синтеза носит немонотонный

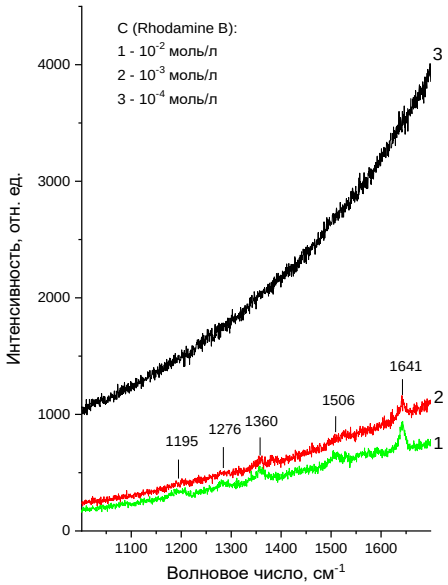


Рис. 4 КР спектры Rhodamine B, нанесенного из растворов с различной концентрацией, на пленках ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК

Fig. 4 SERS spectra of Rhodamine B drawn from solutions with various concentration on the polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid

характер. Причиной этому может быть взаимное, но разнонаправленное действие двух процессов: 1) увеличение количества и плотности упаковки НЧ, 2) снижение доступности НЧ для молекул аналита. На синтезированных НЧ серебра достигнуто усиление сигнала комбинационного рассеяния Rhodamine B более чем в 100 раз.

Библиографические ссылки / References

1. Polavarapu L., Liz-Marzán L. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013; 15(15): 5288-5300.
2. Hu X., et al. Fabrication, characterization, and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films *The Journal of Physical Chemistry B* 2005; 109(41): 19385-19389.
3. Muravitskaya A., et al. Surface-Enhanced Fluorescence from Polypropylene Substrates Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications. Dordrecht: Springer; 2017; 537-539.
4. Zengin A., Tamer U., Caykara T. A new plasmonic device made of gold nanoparticles and temperature responsive polymer brush on a silicon substrate *Journal of colloid and interface science* 2015; 448: 215-221.
5. Tretinnikov O.N., et al. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes *Polymer Science Series B* 2016; 58(3): 278-283.
6. Link S., El-Sayed M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles *Journal of Physical Chemistry B* 1999; 103(21): 4212-4217.
7. Liu M., et al. Fabrication, characterization, and high temperature surface enhanced Raman spectroscopic performance of SiO_2 coated silver particles *Nanoscale* 2018; 10(12): 5449-5456.

КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА НЕОРИЕНТИРУЮЩЕЙ ПОДЛОЖКЕ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.А. Дыбов, Д.В. Сериков, Г.С. Рыжкова, А.А. Половинкин
Воронежский государственный технический университет,
Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия,
dybovvlad@gmail.com, dmitry.tut@mail.ru, g.ryzhkova2017@yandex.ru

В работе были получены пленки ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления для исследования их на начальных стадиях роста методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции; рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит, в первую очередь, за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует об относительно большой подвижности адатомов растущего материала. Установлено, что на начальной стадии роста в среде $Ar+O_2$ в условиях воздействия плазмы вч разряда в процессе ВЧМР на неориентирующей подложке наблюдается формирование островковой пленки LN с двухосной текстурой, ориентированной плоскостью 11-20 вдоль поверхности подложки.

Ключевые слова: ниобат лития; тонкие пленки; высокочастотное магнетронное распыление; рост; структура.

KINETICS OF GROWTH OF LITHIUM NIOBATE FILMS ON A NONORIENTING SUBSTRATE IN RADIO-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING PROCESS

V.A. Dybov, D.V. Serikov, G.S. Ryzhkova, A.A. Polovinkin
Voronezh State Technical University, 14 Moscow Ave., 394026 Voronezh, Russia,
dybovvlad@gmail.com, dmitry.tut@mail.ru, g.ryzhkova2017@yandex.ru

In this work, lithium niobate films with a thickness of up to 0.1 μm by the process of radio-frequency magnetron sputtering (RFMS) of a single-crystal $LiNbO_3$ target on a substrate heated to 550 °C (process time 0.5–7 min). Si-amorphous SiO_2-film film of amorphous carbon was used as a substrate have been obtained. RFMS was performed in Ar medium and Ar + O_2 mixture (the fraction of O_2 content in the mixture was 20%) at a specific radio-frequency discharge power of 15–30 W / cm^2, placing the substrates above and away from the target erosion zone. $LiNbO_3$ coatings at the initial stages of growth have been studied using transmission electron microscopy (TEM) on a ZEISS Libra 120 instrument. To perform the TEM analysis, the following sample preparation method was used (separating the island film from the substrate). Si-amorphous SiO_2-film film of amorphous carbon was used as a substrate. After the RFMS process, another film of amorphous carbon was deposited on the obtained lithium niobate films, resulting in a sandwich structure of C (amorph.) - LN-C (amorph.), Which was then separated from the SiO_2 surface in a H_2O + HF solution.

It has been established that the structural-morphological changes in the growth process are the result of island nucleation and subsequent coalescence; The growth of the investigated coatings after the nucleation stage occurs, first of all, due to the growth of existing islands, rather than the formation of new ones, which indicates a relatively high mobility of adatoms of the growing material.

It has been established that at the initial stage of growth in an Ar + O_2 medium under conditions of plasma exposure to an rf discharge during RFMS on a non-orienting substrate, the formation of an island LN film with a biaxial texture oriented by a plane 11-20 along the substrate surface is observed.

Keywords: Lithium niobate; thin films; radiofrequency magnetron sputtering; grown; structure.

Введение

В настоящее время применение ниобата лития в качестве материала для функциональных сегнетоэлектрических элементов для оптоэлектроники, акустоэлектроники и полупроводниковой электроники, реализовано для монокристаллов ниобата лития, необходимые геометрические параметры которых формируют весьма трудоемкими и малопроизводительными методами. Использование пленок ниобата лития может значительно упростить технологию изготовления таких элементов и позволит внедрить их при производстве обычных CMOS–структур.

Перспективным методом синтеза пленок ниобата лития является высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР), широко используемое для нанесения пленок сложных оксидов. Известно, что условия процесса ВЧМР (состав и давление рабочего газа, мощность и пространственная неоднородность плазменного разряда, потенциал на подложке) открывают широкие возможности управления структурой и, в частности, текстурой пленок сложного состава [1]. В работе [2] была показана возможность синтеза методом ВЧМР пленок ниобата лития с одноосной [0001] текстурой на поверхности кремния, показано, что одним из факторов, влияющих на формирование текстуры, является воздействие компонентов плазмы на растущую пленку. При этом отсутствуют работы по исследованию начальных стадий роста пленок ниобата лития в процессе ВЧМР, на каких-либо подложках. Знание механизма и условий формирования субструктуры приграничного с подложкой тонкого (до нескольких десятков нм) слоя пленки игра-

ет важную роль как в понимании механизма формирования объемных слоев покрытий в процессе роста относительно толстых (до нескольких мкм) покрытий, так и в возможностях изменения физических свойств (оптических, акустических и др.) гетероперехода пленка-подложка.

Методика эксперимента

Пленки ниобата лития толщиной до 0.1 мкм получали в процессе высокочастотного магнетроного распыления (ВЧМР) монокристаллической мишени $LiNbO_3$ ориентации (0001), полученной методом Чохральского (мишени были подготовлены в ФИЦ КНЦ РАН) на подогреваемой до 550ºС подложке (время процесса 0.5-7 мин.). В качестве подложки использовали гетероструктуры Si-аморфная пленка SiO_2-пленка аморфного углерода. ВЧМР проводили в среде Ar и смеси Ar+O_2 (доля содержания O_2 в смеси составляла 20%) при удельной мощности высокочастотного разряда 15–30 Вт/см^2, располагая подложки над и в стороне от зоны эрозии мишени.

Покрытия $LiNbO_3$ на начальных стадиях роста исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ZEISS Libra 120.

Для осуществления анализа методом ПЭМ была применена следующая методика пробоподготовки (отделения островковой пленки от подложки). В качестве подложки использовали гетероструктуры Si-аморфная пленка SiO_2-пленка аморфного углерода. После процесса ВЧМР на получаемые пленки ниобата лития наносили еще одну пленку аморфного углерода, в результате получая «сэндвич» структуру С(аморфн.)-LN-С(аморфн.), которую затем отделяли с поверхности SiO_2 в растворе H_2O+HF.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения, электронограммы и гистограммы распределения по размерам островков исследуемого материала на аморфной подложке. Из представленных результатов видно, что получаемые островки являются фазой $LiNbO_3$, образование других фаз на данных стадиях не наблюдается (отсутствуют отдельные зерна Li_2O и Nb_2O_5, а также зерна фазы $LiNb_3O_8$, часто наблюдаемой при получении пленок LN различными методами [3]). Отсюда можно сделать вывод, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции.

На рис. 1 можно наблюдать следующие стадии роста: время процесса ВЧМР 30 сек – стадия зародышеобразования и роста, причем наблюдается относительно небольшое количество центров зарождения, достаточно удаленных друг от друга; 2 мин – стадия срастания отдельных зерен; 4 мин – стадия собирательной рекристаллизации, о чем свидетельствует двукратный рост размеров зерен. Следует отметить, что при отделении исследуемого покрытия образца, полученного в течении 4-х минут, произошла эрозия основной массы материала, но по следам, оставшимся на углеродной реплике, можно судить о морфологии островков исследуемой пленки.

Таким образом, можно сделать вывод, что рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит, в первую очередь, за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует об относительно большой подвижности адатомов растущего материала.

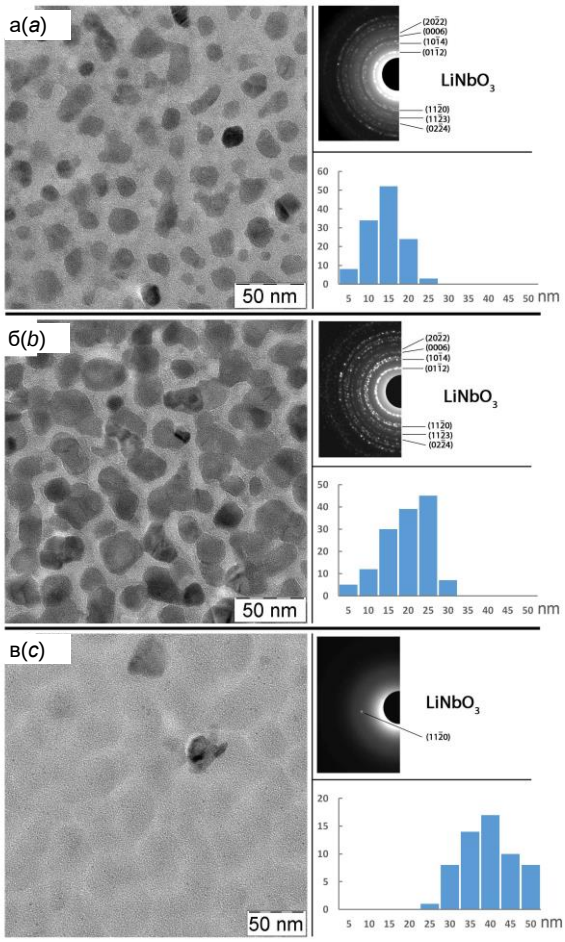


Рис. 1. ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO_2) в процессе ВЧМР мишени $LiNbO_3$, в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, длительность процесса: а – 30 сек; б – 2 мин; в – 4 мин

Fig. 1. TEM images, histograms of island size distribution and electron diffraction patterns of coatings obtained on an amorphous substrate (C-SiO_2) during the RFMS process of a $LiNbO_3$ target, under conditions of plasma exposure to RF discharge in Ar medium, process duration: a - 30 sec; b - 2 min; c - 4 min

Сравнение структуры, морфологии и фазового состава пленок, полученных при различных условиях процесса ВЧМР на начальной стадии роста, проводили для образцов, полученных над и в стороне от зоны эрозии мишени при времени распыления 2 мин. На рис. 2 изображены ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO_2) в процессе ВЧМР мишени $LiNbO_3$ в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, в условиях отсутствия воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, в

условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar+O_2 (содержание O_2 в смеси 20 %).

Из рис. 2 а, б видно, что покрытия, полученные в условиях отсутствия воздействия ВЧ разряда характеризуются меньшим количеством зародышей и их меньшим размером. Данный результат может быть обусловлен двумя причинами: 1) относительно высокой подвижностью адатомов напыляемого покрытия в отсутствии воздействия плазмы ВЧ разряда, приводящей к «диффузии» материала на периферийные области подложки; 2) основная доля материала при распылении содержится в области над плазменным разрядом.

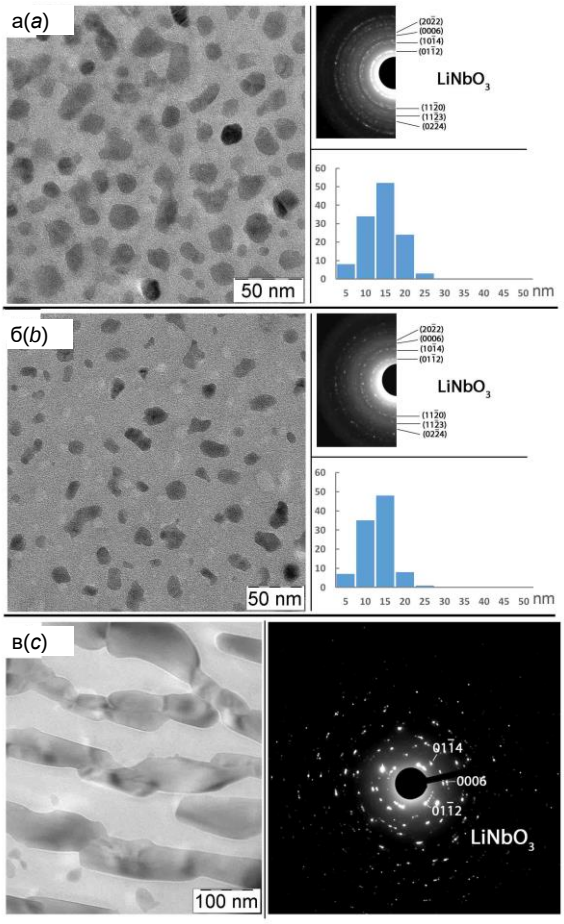


Рис. 2. ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO_2) в процессе ВЧМР мишени $LiNbO_3$, при длительности процесса 2 мин, в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar (а), в условиях отсутствия воздействия плазмы вч разряда в среде Ar (б), в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar+O_2 (содержание O_2 в смеси 20 %) (в)

Fig. 2. TEM images, histograms of island size distribution and electron diffraction patterns of coatings obtained on an amorphous substrate (C-SiO_2) during the RFMS process of the $LiNbO_3$ target, with a process duration of 2 minutes, under conditions of plasma exposure to RF discharge in Ar (a), under conditions of absence of plasma exposure to an RF discharge in an Ar (b) medium, under plasma exposure conditions to an RF discharge in an Ar + O_2 medium (O_2 content in a mixture is 20%) (c)

В среде Ar+O_2 в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда формируются островковые пленки LN с размером зерен на порядок больше размеров зерен в пленках, полученных в течение того же времени в бескислородной среде. Такой результат можно связать с достижением в пленках состава, близкого стехиометрическому, за счет устранения дефицита по кислороду. Расчет электронограмм (рис. 2в) показал, что пленки ориентируются плоскостью $11\bar{2}0$ вдоль поверхности подложки. Анизотропия морфологии пленки может быть обусловлена направлением потока конденсированного материала.

Заключение

Показаны начальные стадии роста пленки ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда и его отсутствия. Установлено, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции; рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует о большой подвижности адатомов растущего материала.

Установлено, что на начальной стадии роста в среде Ar+O_2 в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда в процессе ВЧМР на неориентирующей подложке наблюдается формирование островковой пленки LN с двухосной текстурой, ориентированной плоскостью $11\bar{2}0$ вдоль поверхности подложки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00836.

Библиографические ссылки

1 Баринов С.М., Белоногов Е.К., Иевлев В.М., Костюченко А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. и др. Синтез компактных нанокристаллических пленок гидроксиапатита. *Доклады Академии Наук* 2007; 412(3): 347-350.

2 Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. Electrical properties of Si-$LiNbO_3$ heterostructures grown by radio-frequency magnetron sputtering in an Ar + O_2 environment. *Thin Solid Films* 2014; 552: 32–38.

3 Akazawa H., Shimada M. Electron cyclotron resonance plasma sputtering growth of textured films of c-axis-oriented $LiNbO_3$ on Si(100) and Si(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film* 2004; 22(4): 1793-1798.

References

1 Barinov S.M., Belonogov E.K., Ievlev V.M., Kostyuchenko A.V., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. i dr. Sintez kompaktnykh nanokristallicheskikh plenok gidroksiapatita [Synthesis of dense nanocrystalline hydroxyapatite films] *Doklady Akademii Nauk* 2007; 214(3): 347-350. (In Rus.).

2 Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. Electrical properties of Si-$LiNbO_3$ heterostructures grown by radio-frequency magnetron sputtering in an Ar + O_2 environment. *Thin Solid Films* 2014; 552: 32–38.

3 Akazawa H., Shimada M. Electron cyclotron resonance plasma sputtering growth of textured films of c-axis-oriented $LiNbO_3$ on Si(100) and Si(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film* 2004; 22(4): 1793-1798.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ

К. Егизбек[1), 2)]
[1)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*
[2)]*Институт ядерной физики Министерства Энергетики, Алматы, Казахстан*
kemelin@mail.ru

В работе представлены результаты исследования получения ферритных наночастиц, а также изменения их структурных, магнитных и оптических свойств в результате термического отжига. Установлено, что исходные наночастицы представляют собой оксид церия CeO_2, средний размер которых не превышает 20-25 нм. В ходе исследования установлена динамика фазовых превращений, а также установлено начало формирования магнитной фазы гематита с последующим упорядочением структуры. Определено, что увеличение температуры отжига приводит к снижению концентрации кислорода в структуре наночастиц и последующему упорядочению кристаллической решетки с формированием магнитной фазы гематита.

Ключевые слова: ферритные наночастицы; фазовые превращения; наноструктуры; магнитные частицы.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOPARTICLES BASED ON FERRITES

K. Yegisbek[1), 2)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

The paper presents the results of a study on the production of ferritic nanoparticles, as well as changes in their structural, magnetic and optical properties as a result of thermal annealing. It is established that the initial nanoparticles are cerium oxide CeO_2, the average size of which does not exceed 20-25 nm. During the study, the dynamics of phase transformations was established, and the beginning of the formation of the magnetic phase of hematite with the subsequent ordering of the structure was established. It is determined that an increase in the annealing temperature leads to a decrease in the oxygen concentration in the structure of nanoparticles and the subsequent ordering of the crystal lattice with the formation of the magnetic phase of hematite.

Keywords: ferritic nanoparticles; phase transformations; nanostructures; magnetic particles.

Введение

Одними из перспективных кандидатов в современной альтернативной энергетике в качестве основы твердотопливных элементов являются перовскитоподобные системы на основе ферритов $RFeO_3$ (R=Ce, Y, Ba, Sr) [1-3]. Повышенный интерес к данному классу структур обусловлен их искаженной кристаллической структурой с возможностью заполнения вакансий эквивалентными ионами железа [4], которая оказывает существенное влияние на структурные, оптические, магнитные и диэлектрические свойства [5-7]. При этом наличие в структуре ферритных систем магнитных доменов позволяет использовать их в качестве магнитооптических датчиков, катализаторов, устройств долговременного хранения данных. Как известно, наноразмерные структуры в отличие от макроструктур обладают большой площадью активной поверхности, более высокой химической и коррозионной стойкостью, уникальными магнитными и электрическими свойствами, что привело к активному использованию их в современной энергетике и микроэлектронике. Среди большого разнообразия оксидных перовскитов и перовскитоподнобных структур особое внимание уделяется ферритам, в которых в качестве редкоземельного элемента используется церий, интерес к которому обусловлен его кристаллической структурой и проводящими характеристиками.

В данной работе представлены результаты синтеза и исследования структурных и магнитных свойств керамик, состоящих из наноразмерных ферритов $RFeO_3$ (R=Ce), полученных методом химического синтеза и дальнейшего термического отжига в кислородосодержащей среде.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонент для химического синтеза наночастиц феррита на основе оксидов железа и церия использовались $Ce(NO_3)_3*6H_2O$, $FeCl_3*6H_2O$, HCl, NaOH. Отжиг синтезированных наночастиц проводился в кислородосодержащей среде в муфельной печи при температуре 200°C в течении 4 часов, затем при температуре 400, 600 и 800°C в течение 5 часов.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена динамика изменения наночастиц в процессе термического отжига, полученных с применением метода растровой электронной микроскопии.

Как видно из представленных данных, исходные частицы представляют собой сферические частицы, средний размер которых не превышает 20-25 нм. При этом наличие в структуре магнитной фазы приводит к образованию агломератов частиц. При термической обработке наночастиц при температуре 400°C наблюдается незначительное увеличение размеров частиц до 25-27 нм. При увеличении температуры термической обработки до 600°C происходит укрупнение частиц до 30-37 нм, а дальнейший термический отжиг приводит к образованию крупных перьевидных агломератов, наличие

которых обусловлено процессами спекания и последующих фазовых превращений под действием температуры.

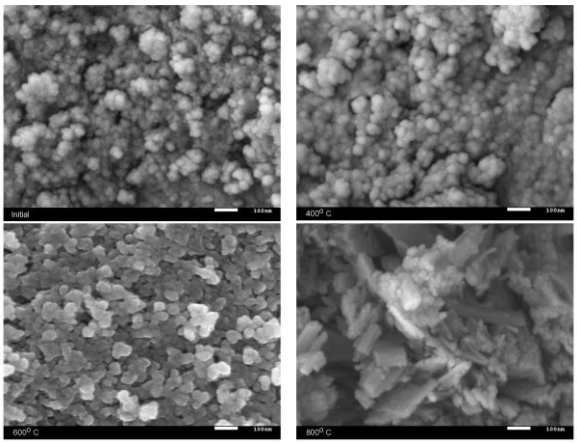


Рис. 1. Динамика изменения геометрических параметров наночастиц, согласно данным РЭМ изображений

Fig. 1. Dynamics of change in the geometric parameters of nanoparticles, according to the SEM image data

Одной из важных характеристик исследуемых наночастиц является изменение кристаллографических характеристик и фазового состава в результате термического нагрева. Наиболее достоверным методом оценки данных изменений является метод рентгенофазового анализа. На рисунке 2 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм в процессе отжига. Согласно полученным дифрактограммам, исследуемые образцы представляют собой наноразмерные поликристаллические объекты, о чем свидетельствует уширенная форма дифракционных максимумов и малая интенсивность.

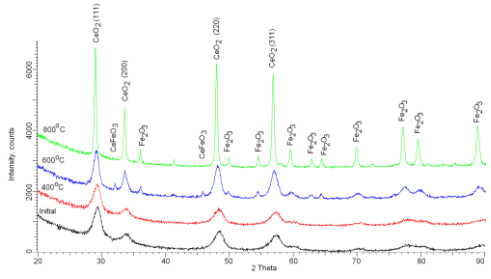


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых наночастиц до и после отжига

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the studied nano-particles before and after annealing

На основе полученных рентгеновских дифрактограмм был определен фазовый состав исходных наночастиц. Установлено, что структура исходных наночастиц характерна для кубической фазы оксида церия CeO_2, что подтверждает данные измерений атомного соотношения компонент в структуре. Малая интенсивность, а также уширенная и асимметричная форма дифракционных максимумов для исходных наночастиц обусловлена наличием в структуре аморфноподобных включений оксида железа, которым соответствуют малоинтенсивные и сильно асимметричные пики в области 50-70°, а также большим содержанием кислорода в структуре. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению интенсивностей и сужению дифракционных максимумов, что свидетельствует о снижении вкладов аморфных включений и повышении степени упорядочения структуры.

Согласно представленным данным, увеличение параметров кристаллической решетки обусловлено изменением концентрации содержания элементов в структуре, процессами внедрения и замещения атомов в узлах решетки под действием термического отжига, а также формированием новых фаз и снижением аморфных включений. Увеличение температуры отжига приводит к миграции и последующему удалению кислорода из структуры наночастиц, что приводит к упорядочению кристаллической решетки с последующим образованием магнитной фазы гематита в структуре. При температуре отжига 800°C содержание аморфных включений в структуре не превышает 13%, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности наночастиц. Также о снижении аморфных включений и упорядочении кристаллической структуры свидетельствует снижение плотности дислокаций, которое приводит к уменьшению дислокационных дефектов и искажений в структуре.

Заключение

В работе представлены результаты получения ферритных наночастиц и дальнейшей эволюции структурных, магнитных и оптических свойств в результате термического отжига. Установлено, что структура исходных наночастиц характерна для кубической фазы оксида церия CeO_2, с большим содержанием аморфных включений и катионных дефектов в структуре. На основе полученных данных установлена динамика фазовых превращений под действием температуры, а также установлено начало формирование магнитной фазы гематита в наночастицах. Определено, что увеличение температуры отжига приводит к снижению концентрации кислорода в структуре наночастиц и последующему упорядочению кристаллической решетки с формированием магнитной фазы гематита.

Библиографические ссылки / References

1. Trukhanov A.V., et al. Features of crystal and magnetic structure of the BaFe12-xGaxO19 (x≤ 2) in the wide temperature range. *Journal of Alloys and Compounds* 2019: 522-529.
2. Kozlovskiy A., Kenzhina I., and Zdorovets M. Synthesis, phase composition and magnetic properties of double perovskites of A (FeM) O4-x type (A= Ce; M= Ti). *Ceramics International* 2019; 45(7): 8669-8676.
3. Tishkevich D. ., et al. "Function composites materials for shielding applications: correlation between phase separation and attenuation properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2019; 771: 238-245.
4. Tulebayeva D.Zh, et al. Modification of Fe_3O_4 nanoparticles with carboranes. *Materials Research Express* 2018; 5(10): 105011.
5. Korolkov Ilya V., et al. Immobilization of carborane derivatives on Ni/Fe nanotubes for BNCT. *Journal of Nanoparticle Research* 2018; 20(9): 240.
6. Kozlovskiy A.L., et al. Study of phase transformations, structural, corrosion properties and cytotoxicity of magnetite-based nanoparticles. *Vacuum* 2019; (163): 236-247.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

М.Е. Ерофеев
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, пр. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия, erofeevmark.e@gmail.com

Проведено измерение параметров пучков установки УВНИПА-1-001 № 70 выпуска 1989 г., введенной в эксплуатацию на кафедре экспериментальной физики Уральского Федерального Университета. Отработана методика напыления ультратонких пленок углерода на различных подложках кремния, кварцевого стекла и меди. Установлены их антибактериальные свойства и просветляющая способность в инфракрасном диапазоне. Сделан вывод о невозможности синтеза линейно-цепочечного углерода на установке УВНИПА-1-001.

***Ключевые слова**:* линейно-цепочечный углерод; ионно-плазменное осаждение; тонкие углеродные пленки; углеродные материалы.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF ION-ASSISTED ULTRATHIN CARBON FILM

Mark Erofeev
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19 Mira Ave., 620002 Yekaterinburg, Russia, erofeevmark.e@gmail.com

The measurement of the beam parameters of the UVNIPA-1-001 installation No. 70, produced in 1989, was carried out at the Department of Experimental Physics of the Ural Federal University. A technique for ultrathin carbon films spraying on various substrates such as silicon, quartz glass and copper has been developed. Their antibacterial properties and anti-light ability in the infrared range have been established. It was concluded that it is impossible to synthesize linear-carbon chain on the UVNIPA-1-001 unit.

***Keywords**:* linear-carbon chain; ion-assisted deposition; thin carbon films; carbon materials.

Введение

Открытия последних десятилетий в области углеродных материалов (Нобелевские премии: фуллерены - 1996 г., графен - 2010 г.) и по типу гибридизации (линейно-цепочечный углерод), и по типу структуризации (фуллерены, нанотрубки, графен), показывают широчайшие потенциальные возможности углеродных материалов. Однако уникальные свойства указанных углеродных материалов до сих пор не нашли широкого применения в промышленных технологиях. Исследования в области ультратонких углеродных пленок, несомненно, представляют научный и практический интерес.

Нам была передана с предприятия установка УВНИПА-1-001 выпуска 1989 г. для использования ее в учебно-исследовательской работе студентов. Силами учебно-вспомогательного персонала кафедры экспериментальной физики она была смонтирована и введена в эксплуатацию.

Целью данной работы было измерение технологических параметров установки и получение углеродных покрытий, не связанных с основным назначением установки «нанесение алмазоподобных упрочняющих покрытий на режущий инструмент, микроинструмент и изделия, работающие на трение и износ».

Методика эксперимента

В данной установке для получения углеродных пленок используется метод осаждения на подложку ионов углерода, генерируемых вакуумным импульсным электродуговым источником. К основным компонентам установки относятся вакуумная камера, импульсный плазменный углеродный генератор, ионный источник газовых ионов.

Вакуумная камера объемом 110 л откачивается до $5 \cdot 10^{-5}$ Па диффузионным паромасляным насосом Н8Т с охлаждаемой азотной ловушкой и форвакуумным насосом НВПР-16.

Импульсный плазменный углеродный генератор позволяет получать плазму со степенью ионизации до 90%. Длительность разряда импульса составляет 450 мкс, частота генерации от 1 до 30 Гц. Для визуализации пучок ионов высаживался на кремниевые пластины, установленные перпендикулярно оси генератора в центре вакуумной камеры на расстоянии 270 мм от графитового катода. На пластинах регистрировалась полная цветовая гамма концентрических интерференционных колец, указывающих на значительную неоднородность напыленной пленки. На наблюдении интерференционных цветов основан простой метод определения толщин пленок. В работе [1] для алмазоподобной углеродной пленки на кремнии представлена таблица связи цвета отраженного цвета с толщиной пленки в диапазоне (30-270 нм). Дополнительно измерение толщины пленок проводилось на профилометре BRUKER DektakXT. Результаты измерения показали, что от центра до периферии толщина пленок варьируется от 0.6 до 0.1 нм на один импульс генератора.

В качестве источника газовых ионов используется серийный технологический ускоритель «радикал». Ускоритель был разработан в 70-е годы прошлого века, однако полноценное экспериментальное исследование всех параметров ускорителя произведено лишь в 2004 г. [2]. В частности, пока-

зано, что максимальная энергия ионов не превышает 34% разрядного напряжения, а средняя энергия не превышает 15%. Ускорительный канал «радикал» представляет собой кольцевой зазор диаметров 100 мм и шириной 4 мм, т.е. выходной пучок ионов имеет трубчатую форму. Нам не удалось найти литературных данных о динамике трансформации пучка ионов при движении в вакуумной камере. На рис. 1 приведен результат травления медной пластины ионами аргона при напряжении разряда 3 кВ в течение 6 минут.

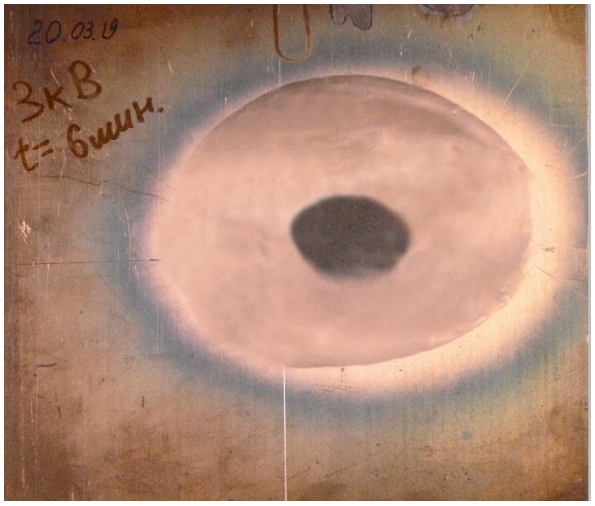


Рис. 1. Визуализация сечения пучка ионов аргона. (U = 3 кВ, t = 6мин, угол между пучком и мишенью 45°)

Fig. 1. Visualization of the argon ion beam cross section. (U = 3 kV, t = 6 min, angle between beam and target 45°)

Пластина установлена на расстоянии 25 мм от среза кольцевого ускорительного зазора. Давление в вакуумной камере в аргоновой атмосфере составляло 4.8 10^{-2} Па. В центральной области диаметром 20 мм интенсивность пучка значительно понижена. Наши измерения показали, что в диапазоне от 6 кВ до 1 кВ эта область составляет от 10 мм до 40 мм в диаметре. Назначение источника двоякое. При энергии ионов порядка кэВ производится ионная очистка поверхности образцов – подготовка к нанесению тонкопленочных покрытий. При пониженной энергии (сотни электронвольт) ионное облучение используется в качестве стимулятора при росте пленок, влияя на процесс формирования, структуру и свойства тонких пленок.

Технология нанесения и методы исследований углеродных пленок соответствуют рекомендациям, приведенным в [3]. Процесс напыления осуществлялся следующим образом. Мишени устанавливались на мишенедержателе в центре вакуумной камеры под углом 45° относительно генератора углеродной плазмы и ионного источника, в точках с учетом структуры пучков. Вакуумная камера откачивалась до давления (1-2) $\cdot 10^{-3}$ Па, а затем подключалась газовая система, и устанавливалось динамическое давление аргона $4.8 \cdot 10^{-2}$ Па. Перед напылением проводилась аргоновая чистка мишеней при напряжении 1.5 кВ и разрядовом токе 60 мА в течение двух минут. Толщина пленки определялась количеством импульсов генератора углеродной плазмы при частоте 3 Гц. Процесс напыления сопровождался ионной стимуляцией источника ионов аргона «радикал» при напряжении разряда 300 В. Отработанная методика напыления позволила получать пленки толщиной от 25 нм до единиц микрон. В качестве материалов подложки использовались различные виды стекол (покровных и кварцевых), медь, кремний, а также различные полимеры. Подготовка подложек обеспечивала шероховатость поверхности не хуже 0.04 мкм. Установлено, что шероховатость поверхности увеличивалась с увеличением толщины наносимой пленки и доходила до единиц микрон. Несмотря на тот факт, что напыление проводилось из графитового катода, поверхностное сопротивление напыленных пленок было очень значительным вплоть до 10^{10} Ом·см. Измерения проводились тераомметром Е6-13А.

Спектры оптического пропускания пленок, нанесенных на стекла, измерялись на спектрометре HELIOS ALPHA. Каких-либо особенностей, связанных с линейно-цепочечным углеродом, мы не обнаружили. Этот факт, а также ультравысокое электросопротивление пленок указывает на то, что полученными нами пленки являются квазиаморфными, алмазоподобными.

Результаты и их обсуждение

Исследования спектров пропускания пленок в инфракрасном диапазоне проводились на пленках, осажденных на монокристаллический кремний КЭФ-12, легированный фосфором, с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 12 Ом·см. Обнаружено, что пленки толщиной 500 и 1000 нм приводят к заметному просветлению образцов в диапазоне длин волн (2500-4500 нм) (рис. 2).

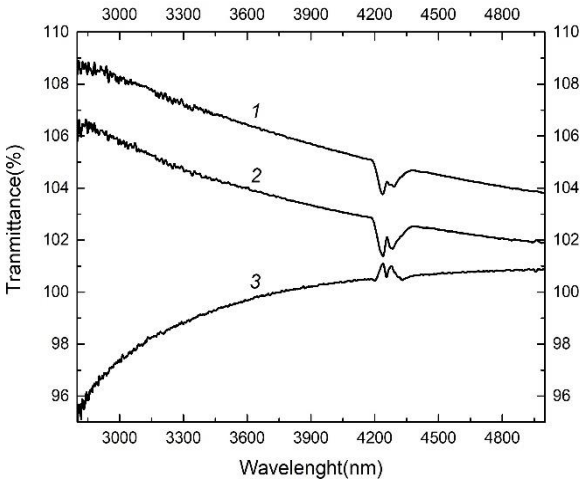


Рис. 2. Зависимость пропускающей способности двух образцов, покрытых углеродной пленкой от длины волны. 1 – образец с толщиной углеродной пленки 1000 нм; 2 – образец с толщиной углеродной пленки 500нм; 3 – базовая линия измерений

Fig. 2. The dependence of the transmittance of two samples coated by carbon film from wavelength. 1 – sample with thickness of the carbon film is 1000 nm; 2 - sample with thickness of the carbon film is 500 nm; 3 – baseline of measurement

Вообще говоря, этот факт известен для пленок гидрогенизированного алмазоподобного углерода типа (α-C:H), получаемого путем разложения газообразных углеводородов в тлеющем разряде. Минская фирма «IZOVAC» использует этот способ в промышленных масштабах, производя кремниевую и германиевую оптику с просветляющими углеродными покрытиями, используемых в тепловизорах. В нашем случае пленки относятся к классу (α-C), не содержащих водород. Мы показали, что на них этот эффект также существует.

Биологическое действие углеродных пленок исследовалось совместно с лабораторией биотехнических систем и технологий кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета. Углеродные пленки толщиной 25 и 50 нм наносились на покровные стекла площадью 18x18 мм^2. В качестве объекта исследований использовались винные дрожжи штамма Saccharomyces cerevisiae, относящиеся к классу грибов. Они содержались в питательной среде состава: 4% сахара, 96% дистиллированной воды. В дальнейшем выдерживание дрожжевых клеток проводилось в чашках Петри в питательной среде при температуре 30°C. На дно чашек помещались стекла с нанесенным покрытием и без него. Биологическое действие углеродных пленок определяли по жизнеспособности клеток в культуре при помощи микроскопа МИКРОМЕД-3 и камеры Горяева. Для того чтобы отличить живые клетки от мертвых, использовалась методика окрашивания клеток метиленовой синью. На рис. 3 приведена зависимость мертвых клеток от времени для контроля и двух толщин углеродных пленок.

Заключение

Введенная в эксплуатацию установка УВНИПА-1-001 может работать в штатном режиме. К сожалению, деградация элементной базы приводит к значительным (вплоть до 25%) неконтролируемым колебаниям параметров пучков. Этот факт накладывает ограничения на использование установки. В частности, параметры синтеза, описанные в [3], на данный момент недостижимы, в связи с чем нам пока не удалось синтезировать углеродные пленки с sp^1 - гибридизацией.

Автор выражает благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту Д.В. Райкову за предложенную тему, постоянное внимание и обсуждение полученных результатов, кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Ф.Г. Нешову, под руководством которого проводились работы на установке.

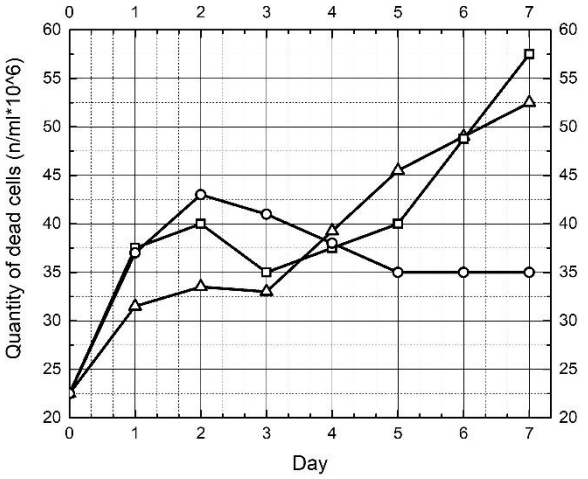


Рис. 3. Зависимость числа мёртвых клеток от дня наблюдения. Квадрат – стекло с нанесенной углеродной плёнкой, толщина 50 нм; треугольник - стекло с нанесенной углеродной пленкой, толщина 25 нм; круг – среднее число мёртвых клеток.

Fig. 3. The dependence of dead cells from day. Square - Glass with sprayed carbon film, thickness 50 nm; triangle – Glass with sprayed carbon film, thickness 25 nm; circle – average number of dead cells.

Библиографические ссылки

1. Moravec T. J. Color chart for diamond-like carbon films on silicon. *Thin Solid Films* 1980; 70(1): L9-L10.
2. Духопельников Д.В., Юрченко А.А. Экспериментальное исследование технологического ускорителя с анодным слоем “радикал” без катода-компенсатора. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»* 2004; (3): 74-83.
3. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф., Новиков Н.Д., Хвостов В.В., Флад П. Высокоориентированные пленки sp^1 углерода. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2004; (3): 16-27.

References

1. Moravec T. J. Color char for diamond-like carbon films on silicon. *Thin Solid Films* 1980; 70(1): L9-L10.
2. Dukhopel'nikov D.V., Yurchenko A.A. Eksperimental'noe issledovanie tekhnologicheskogo uskoritelya s anodnym sloem «radikal» bez katoda-kompensatora. [Experimental study of a technological accelerator with an anode layer “radical” without a cathode compensator]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. «Mashinostroenie»* 2004; (3): 74-83. (In Russian).
3. Babaev V.G., Guseva M.B., Savchenko N.F., Novikov N.D., Khvostov V.V., Flad P. Vysokoorientirovannye plenki sp^1 ugleroda. [High Oriented sp^1-Carbon Films] Poverkhnost'. *Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* 2004; (3): 16-27. (In Russian).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА ПЛЕНОК ITO НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ю.С. Жидик[1), 2)], А.А. Чистоедова[1)], Е.В. Жидик[1)], С.В. Смирнов[1)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, Томск, Россия, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru, ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, serafim.v.smirnov@tusur.ru*
[2)]*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, пл. Академика Зуева 1, Томск, Россия*

В работе приведены результаты обширных исследований электрофизических пленок ITO, полученных методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава индия и олова в кислородосодержащей атмосфере. Показано, что данные пленки имеют полупроводниковый тип электропроводности и аморфную структуру. При этом последующий отжиг пленок при температуре 600°С способствует образованию кристаллической фазы, увеличению концентрации и подвижности носителей заряда. Все это увеличивает электропроводность пленок на два порядка. Также показано, что высокотемпературный отжиг пленок ITO после их напыления способствует смене типа проводимости, в результате чего пленки ITO проявляют электрофизические свойства металлов. Установлено, что наряду с термоактивационным механизмом проводимости наблюдается прыжковая проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне.

Ключевые слова: пленки оксида индий – олово (ITO); технология осаждения; электрофизические свойства; механизм электропроводности.

A RESEARCH OF THE ITO FILMS HIGH-TEMPERATURE ANNEALING EFFECT ON THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

Yu.S. Zhidik[1), 2)], A.A. Chistoedova[1)], E.V. Zhidik[1)], S.V. Smirnov[1)]
[1)]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., Tomsk, Russia, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru, ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, serafim.v.smirnov@tusur.ru*
[2)]*V.E. Zueva Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Academician Zuev Sq., Tomsk, Russia*

The paper presents the results of extensive studies of ITO electrophysical films obtained by reactive magnetron sputtering of a target made from an alloy of indium and tin in an oxygen-containing atmosphere. It is shown that, immediately after the deposition, these films have a semiconductor type of electrical conductivity and amorphous structure. In this case, the subsequent annealing of the films at a temperature of 600 °C in a nitrogen atmosphere promotes the formation of a crystalline phase. Due to the formation of the crystalline phase, the mobility of charge carriers increases. Also, in the process of annealing, oxygen atoms diffuse from the film volume, thereby increasing the concentration of conduction electrons. All this increases the electrical conductivity of films by magnitude of two orders. It has been shown that high-temperature annealing of ITO films after their deposition promotes a change in the type of conductivity with such a result that ITO films exhibit the electrophysical properties of metals. This is indicated by the measured values of the resistance temperature coefficient, the position of the Fermi level in the conduction band, and the behavior of the temperature dependence of the resistance change. It was established that, along with the thermo-activation mechanism of conduction, there is observed hopping conduction due to localized states in the forbidden zone. As a result, the conductivity of the films increases non-linearly with the increasing frequency of alternating current. These studies are of particular relevance in the development of technology for the formation of coatings based on ITO films, as well as in the application of ITO films in the elemental base of oxide electronics.

Keywords: indium-tin oxide films (ITO); deposition technology; electrophysical properties; electrical conductivity mechanism.

Введение

Современная электроника в значительной степени определяется низкоразмерными свойствами полупроводниковых материалов. В отличие от металлов и полупроводников, оксиды переходных металлов обладают намного более широким спектром возможных физических состояний и свойств. Если возможность управления электронными и световыми потоками в полупроводниковых гетероструктурах, изученная Ж. И. Алферовым, привела к полупроводниковой революции XX века, то следующий прорыв в создании новых функциональных материалов можно связать с возможностью управления электронными потоками и магнетизмом в оксидных гетероструктурах [1].

В связи с этим особо актуальными являются комплексные фундаментальные исследования свойств электрофизических свойств тонких пленок прозрачных проводящих оксидов для развития элементной базы оксидной электроники. Таким образом, целью данной работы является исследование электрофизических свойств пленок ITO.

Стоит отметить, что результаты данных исследований электрофизических свойств пленок ITO, относящихся к классу прозрачных проводящих оксидных материалов, позволяют также составить модель синтеза таких материалов n- и p-типов проводимости с описанием фундаментальных закономерностей изменения механизмов электропроводности и их свойств [1, 2].

Методика эксперимента

В качестве объектов исследований выбраны тонкие пленки оксида индия, легированного оловом (indium tin oxide, ITO), нанесенные на ситалловые подложки методом реактивного магнетронного распыления компактной мишени, состоящей из сплава индия (90%) и олова (10%), в смеси газов аргона и кислорода. Перед напылением пленок все подложки проходили химическую очистку. Далее подложки загружались в рабочую камеру установки вакуумного напыления УВН-2, атмосфера в которой откачивалась до предельного давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па. После создания необходимого состава рабочей атмосферы из смеси газов Ar(84%)+O_2(16%) в камере при рабочем давлении $8 \cdot 10^{-1}$ Па производилось напыление пленок в течение 10 минут при рабочем токе 0.3 А [3]. После напыления часть исследуемых образцов подвергалось высокотемпературному отжигу в атмосфере азота при температуре 600℃ в течении 20 минут. В результате проведения такого высокотемпературного отжига происходит снижение удельного поверхностного сопротивления пленок ITO с 400 Ом/□ до 6 Ом/□. Для проведения измерений электрофизических величин на исследуемые образцы были осаждены алюминиевые контакты толщиной 200 нм методом термического испарения.

Результаты и их обсуждение

С помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 были получены микрофотографии поверхности полученных пленок ITO до и после проведения высокотемпературного отжига (рис. 1).

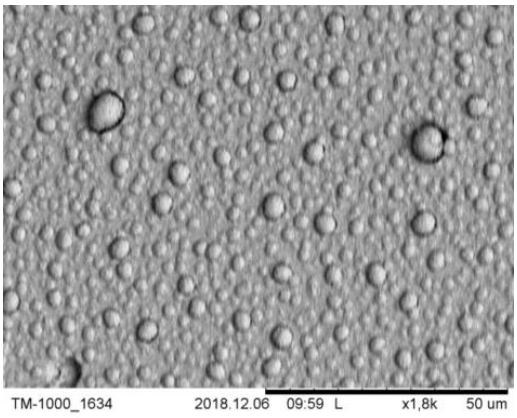
Исследование морфологии поверхности полученных пленок ITO показало, что структура пленок сразу после напыления неупорядоченная и содержит на своей поверхности большое количество вздутий (рис. 1а). Размер вздутий от 2.5 до 10 мкм. Однако вследствие высокотемпературного отжига произошло выравнивание поверхности пленки из-за схлопывания вздутий. Размер таких образований достигает 5 мкм.

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ образцов ITO до и после отжига, результаты которого приведены на рис. 2.

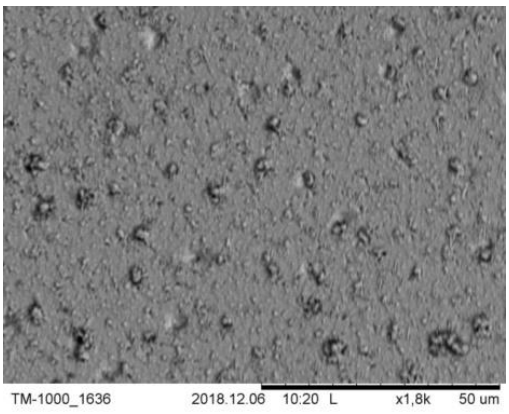
Снятая рентгенограмма показывает, что с отжигом при температуре 600℃ происходит частичное образование кристаллической структуры в объеме. Судя по дифракционным отражениям, после отжига пленок преобладает ориентация плоскостей отражения (222), что соответствует плоскости роста кристаллов [111]. Размер областей когерентного рассеяния, определенный по методу Шерера-Дебая составляет 84 нм [4].

Измерение параметров носителей зарядов с использованием эффекта Холла показало, что в процессе отжига пленок ITO также происходит увеличение концентрации и подвижности носителей заряда с $1.4 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$ и 15.7 см^2/(В·с) до значений $6.0 \cdot 10^{26}$ м$^{-3}$ и 17.8 см^2/(В·с) соответственно. Измеренные значения концентрации и подвижности основных носителей заряда совпадают со значениями, полученными другими коллективами [5-7].

Таким образом, анализ изменений после проведения высокотемпературного отжига морфологии



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 1. Поверхности исследуемых пленок ITO: а – до отжига; б – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 1. The surfaces of the studied ITO films: *a* - before annealing; *b* - after annealing in a nitrogen atmosphere

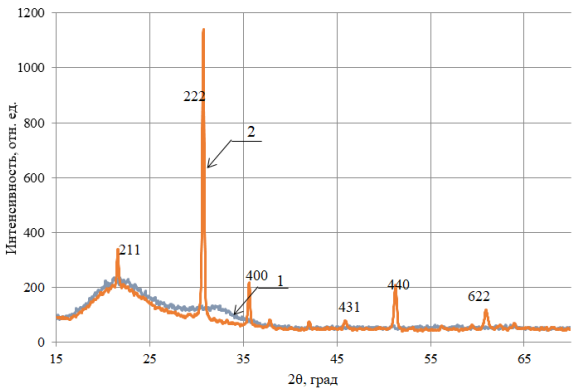


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемых пленок ITO: 1 – до отжига; 2 – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the investigated ITO films: 1 - before annealing; 2 - after annealing in a nitrogen atmosphere

поверхности пленок ITO и рентгенограмм подтверждает выдвинутую нами ранее теорию о том, что снижение удельного сопротивления пленок ITO на два порядка в процессе проведения высокотемпературного отжига обусловлено двумя механизмами [8]. Во-первых, в процессе высокотемпературной обработки оксидной пленки атомы кислорода, внедренные между узлами кристаллической решетки или расположенные на границах зерен, диффундируют из объема оксидной пленки. Образующиеся кислородные вакансии действуют как доноры для

электронов, увеличивая их концентрацию. Во-вторых, за счет формирования более выраженной кристаллической структуры пленок ITO в процессе их отжига увеличивается подвижность носителей заряда.

Для установления механизма электропроводности пленок ITO были сняты температурные зависимости сопротивления в диапазоне от температуры жидкого азота до комнатной (рис. 3).

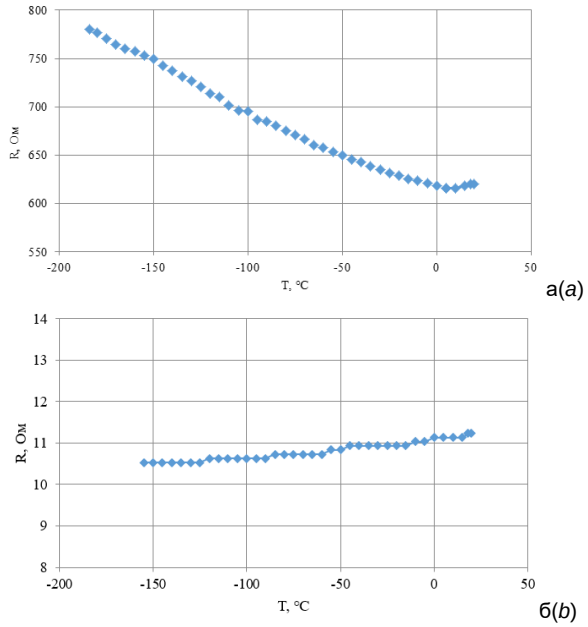


Рис. 3. Температурные зависимости исследуемых пленок ITO: а – до отжига; б – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 3. Temperature dependences of the studied ITO films: *a* - before annealing; *b* - after annealing in a nitrogen atmosphere

Анализ приведенных температурных зависимостей сопротивления пленок ITO указывает на смену типа проводимости пленок в процессе отжига. До проведения отжига сразу же после напыления пленки ITO обладают полупроводниковым типом проводимости. Отжиг пленок ITO способствует смене проводимости на металлический тип, в результате чего при снижении температуры происходит некоторое монотонное увеличение электропроводности. Рассчитанный для отожженных пленок ITO температурный коэффициент сопротивления (ТКС) составил $3.8 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$. ТКС по своему порядку соответствует ТКС для металлов. Такое значение ТКС обусловлено рассеянием на фононах, дефектах и ионах примеси.

Экспериментальные данные по термо-ЭДС для отожженных пленок ITO позволили рассчитать разность уровней $E_C - E_F$, которая составила -0.09 эВ. Таким образом, уровень Ферми лежит в зоне проводимости, и исследуемые пленки ITO, подверженные высокотемпературному отжигу, можно считать вырожденными [9].

График зависимости проводимости от частоты переменного тока представлен на рисунке 4.

Представленная частотная зависимость электропроводности исследуемых пленок ITO показывает, что проводимость пленок нелинейно увеличивается с ростом частоты переменного тока. Такое

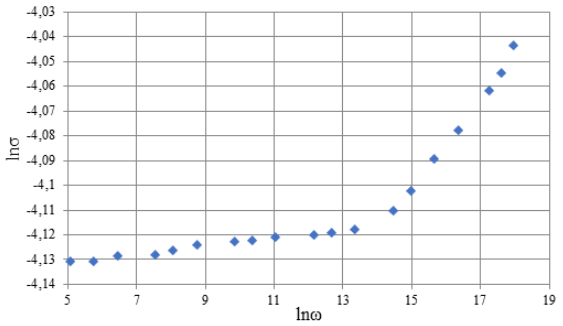


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости пленок ITO после проведения высокотемпературного отжига

Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity of ITO films after high-temperature annealing

поведение зависимости характерно для прыжкового механизма электропроводности по локализованным состояниям, расположенным в зоне проводимости [10].

Заключение

Пленки ITO, полученные методом магнетронного распыления мишени из сплава индия и олова в кислородосодержащей атмосфере, имеют полупроводниковый тип электропроводности и аморфную структуру. После отжига при температуре 600°C тип проводимости становится металлическим, частично образуется кристаллическая фаза и общее сопротивление пленок уменьшается. Образцы исследуемых пленок ITO после отжига обладают меньшим ТКС. Установлено, что наряду с термоактивационным механизмом проводимости наблюдается прыжковый по локализованным состояниям в запрещенной зоне. Рассчитанный уровень Ферми на 0.09 эВ находится выше зоны проводимости, в связи с чем пленки, полученные при данных режимах, относятся к вырожденным полупроводникам.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.

Библиографические ссылки

1. Семикина Т.В., Комащенко В.Н., Шмырева Л.Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники. *Электроника и связь* 2010; (3): 20-28.
2. Ogale S. B. Thin films and het-erostructures for oxide electronics. Springer Science + Business Media, Inc; 2005. 416 p.
3. Жидик Ю.С., Троян П.Е., Сахаров Ю.С. Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2014; 31(1): 99-102.
4. Чистоедова А.А., Петрюк А.Е., Жидик Ю.С., Смирнов С.В. Светопропускающие проводящие покрытия ITO. В кн.: Гадюкина А.В., редактор. Материалы XII Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации». (03 - 07 декабря 2018 года), г. Новосибирск. Новосибирск: Изд-во НГТУ; 2018. Часть 3. С. 285 – 289.
5. Facchetti A., Marks T.J. Transparent Electronics: From Synthesis to Applications. Wiley; 2010. 452 p.

6. Амосова Л. П. Электрооптические свойства и структурные особенности аморфного ITO. *Физика и техника полупроводников* 2015; 49(3): 426-430.
7. Сахаров Ю.В., Троян П.Е., Жидик Ю.С. Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2015; 37(3): 85 – 88.
8. Жидик Ю. С., Троян П. Е. Технология получения электропроводящих пленок ITO высокой оптической прозрачности с низким значением величины удельного поверхностного сопротивления. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2012; 26(2), часть 2: 169-171.
9. Кульчин Ю.Н., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Белов Р.В., Галкин К.Н. Применение критерия Мотта для анализа проводимости в Na-beta-алюминатах, легированных иттрием. *Физика твердого тела* 2009; 51(8): 1530-1532.
10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва: Мир; 1974. 472 с.

References

1. Semikina T.V., Komashchenko V.N., Shmyreva L.N. Oksidnaya elektronika kak odno iz napravleniy prozrachnoy elektroniki. Elektronika i svyaz' 2010; (3): 20-28. (In Russian).
2. Ogale S. B. Thin films and het-erostructures for oxide electronics. Springer Science + Business Media, Inc; 2005. 416 p.
3. Zhidik Yu.S., Troyan P.E., Sakharov Yu.S. Prozrachnye elektroprovodyashchie pokrytiya s kontroliruemymi znacheniyami koeffitsienta propuskaniya i poverkhnostnogo soprotivleniya. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki 2014; 31(1): 99-102. (In Russian).
4. Chistoedova A.A., Petryuk A.E., Zhidik Yu.S., Smirnov S.V. Svetopropuskayushchie provodyashchie pokrytiya ITO. V kn.: Gadyukina A.V., redaktor. Materialy XII Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii molodykh uchenykh «Nauka. Tekhnologii. Innovatsii». (03 - 07 dekabrya 2018 goda), g. Novosibirsk. Novosibirsk: Izd-vo NGTU; 2018. Chast' 3. S. 285 – 289. (In Russian).
5. Facchetti A., Marks T.J. Transparent Electronics: From Synthesis to Applications. Wiley 2010; p.452.
6. Amosova L. P. Elektroopticheskie svoystva i strukturnye osobennosti amorfnogo ITO. Fizika i tekhnika poluprovodnikov 2015; 49(3): 426-430. (In Russian).
7. Sakharov Yu.V., Troyan P.E., Zhidik Yu.S. Issledovanie mekhanizmov elektroprovodnosti plenok oksida indiya, legirovannogo olovom. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki 2015; 37(3): 85 – 88. (In Russian).
8. Zhidik Yu. S., Troyan P. E. Tekhnologiya polucheniya elektroprovodyashchikh plenok ITO vysokoy opticheskoy prozrachnosti s nizkim znacheniem velichiny udel'nogo poverkhnostnogo soprotivleniya. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki 2012; 26(2), chast' 2: 169-171. (In Russian).
9. Kul'chin Yu.N., Pushkin A.A., Malovitskiy Yu.N., Belov R.V., Galkin K.N. Primenenie kriteriya Motta dlya analiza provodimosti v Na-beta-alyuminatakh, legirovannykh ittriem. Fizika tverdogo tela 2009; 51(8): 1530-1532.
10. Mott N., Devis E. Elektronnye protsessy v nekristallicheskikh veshchestvakh. Moscow: Mir; 1974. 472 s.

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак[1), 2)]
[1)]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия*
[2)]*Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса 15, 644024 Омск, Россия, kvs_docent@mail.ru*

Для выяснения механизма роста углеродных нановолокон на поверхности полимеров при воздействии мощного ионного пучка проведено комплексное исследование, включающее изучение влияния природы полимера, типа каталитической добавки, предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон. Установлено, что лучшими полимерами для синтеза таких волокон являются промышленные хлорполимеры – хлорированный поливинилхлорид и поливинилхлорид. Лучшей каталитической добавкой является ферроцен. Обнаружено формирование углеродных нановолокон на этих полимерах с добавкой хлорида цинка. Этот факт не может быть объяснен с точки зрения известных механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Подавление роста углеродных нановолокон при предварительной термообработке полимера (перед облучением) так же не может быть корректно объяснено с точки зрения существующих механизмов роста. Рассмотрен возможный механизм рост углеродных нановолокон при таком воздействии на хлорполимеры.

Ключевые слова: мощный ионный пучок; полимеры; каталитические добавки; углеродные нановолокна; механизмы роста.

ON THE MECHANISM OF GROWTH OF CARBON NANOFIBERS ON THE SURFACE OF CHLOROPOLYMERS UNDER THE ACTION OF A HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

Vladimir S. Kovivchak[1), 2)]
[1)]*Dostoevsky Omsk State University, 55a Mira Ave., 644077 Omsk, Russia*
[2)]*Omsk Scientific Center SB RAS, 15 Marks Ave., 644024 Omsk, Russia*
kvs_docent@mail.ru

To elucidate the growth mechanism of carbon nanofibers on the surface of polymers under the action of a high power ion beam a comprehensive study was conducted, including the study of the effect of the nature of the polymer, the type of catalytic additive, and preliminary heat treatment on the growth of carbon nanofibers. It has been established that the best polymers for the synthesis of such fibers are industrial chloropolymers - chlorinated polyvinylchloride and polyvinylchloride. Ferrocene is the best catalytic additive. The formation of carbon nanofibers on these polymers with the addition of zinc chloride was found. This fact cannot be explained from the point of view of the known growth mechanisms of carbon nanotubes and nanofibers. The suppression of the growth of carbon nanofibers during the preliminary heat treatment of the polymer (before irradiation) also cannot be correctly explained from the point of view of the existing growth mechanisms. A possible mechanism for the growth of carbon nanofibers with such an effect on chloropolymers is considered.

Keywords: high power ion beam; polymers; catalytic additives; carbon nanofibers; growth mechanisms.

Введение

Наблюдаемый в последнее время большой интерес к формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности различных полимеров обусловлен тем, что такие слои являются перспективным материалом для массового производства недорогих гибких элементов устройств мобильной электроники. Наиболее часто в качестве полимера используют полиимид, обладающий высокой термостойкостью [1]. Другим, более недорогим полимером, который используют для этих целей является фенольная смола [2]. Для формирования на поверхности полимеров углеродных слоев используют лазерное излучение. При воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности (как микросекундного, так и наносекундного диапазона) происходит быстрый нагреве поверхностного слоя до температуры разложения полимера с последующей карбонизацией и графитизацией твердого углеродсодержащего остатка разложения полимера. При этом поверхностный слой полимера может трансформироваться в слой пористого графена (так называемого лазерно-индуцированного графена) или графеновых волокон [3]. Толщина этого слоя может составлять десятки микрометров. Важным достоинством такого способ формирования графенового слоя является возможность его реализации непосредственно в воздушной среде. Газообразные продукты термического разложения полимера в этом случае предохраняют нагретый слой графена от окисления. Существенным недостатком этого метода является малый диаметр лазерного пучка и высокая неоднородность распределения энергии по его сечению, что приводит к значительной неоднородности формируемых графеновых слоев. Предложенное в работе [4] уменьшение неоднородности формируемых слоев за счет разной степени фокусировки лазерного излучения на поверхности полимера полностью не решает эту проблему.

Для получения слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров вместо им-

пульсного лазерного излучения может быть использован мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности, который позволяет сформировать такие слои на недорогих, выпускаемых в промышленном масштабе хлорполимерах – хлорированный поливинилхлорид и поливинилхлорид, в которые добавлена каталитическая добавка [5-7]. Невысокая стоимость хлорполимеров, большая площадь сечения ионного пучка (в ~ 10^5 больше площади сечения лазерного излучения), одноимпульсный режим формирования углеродных нановолокон делают такой способ перспективным для промышленного синтеза слоев углеродных материалов на полимерной основе.

Механизмы образования слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров при воздействии импульсных потоков энергии в настоящее время изучены слабо. Наличие каталитической добавки в полимере при воздействии мощного ионного пучка существенно усложняет процесс трансформации полимера в углерод.

Наиболее вероятными механизмами роста углеродных нановолокон при облучении хлорполимера (с каталитической добавкой) мощным ионным пучком являются газофазный [5] и твердофазный [6]. Однако к возможности реализации этих механизмов в рассматриваемых условиях есть существенные замечания.

Целью настоящей работы является оценка роли различных механизмов роста (газофазного, твердофазного) в формировании слоев углеродных нановолокон на поверхности доступных промышленных полимеров под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Для этого исследуется рост углеродных нановолокон при воздействии МИП на поверхность различных полимеров, влияние каталитической добавки и предварительной термической обработки на рост углеродных нановолокон.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ), поливинилхлорида (ПВХ), композиции ПВХ+ПВДХ - поливинилхлорид (ПВХ) + поливинилиденхлорид (ПВДХ), винипроза (сополимера винилхлорида и метилметакрилата), поливинилацетата (ПВА), поливинилиденфторида (ПВДФ), поливинилового спирта (ПВС), содержащие до 10 масс. % каталитической добавки. В качестве добавки использовали следующие соединения металлов: $Fe(C_5H_5)_2$, $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ $CuCl_2{\cdot}6H_2O$. $SnCl_2{\cdot}2H_2O$, $ZnCl_2{\cdot}4H_2O$, $AlCl_3{\cdot}6H_2O$. Термообработка проводилась в диапазон температур 100-400° С в воздухе или инертной среде. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц $E{\approx}200$ кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см^2. В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j и число импульсов облучения n. Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350) и просвечивающей (JEM-2100 JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-250) электронной микроскопии. На поверхность полимерного слоя, имеющего низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния природы полимера на рост углеродных нановолокон при воздействии МИП проводилось, главным образом, на перечисленных выше реакционноспособных карбоцепных полимерах с боковыми функциональными группами. Установлено, что рост углеродных нановолокон под действием МИП наблюдается на хлорполимерах и их композициях (в том числе и с другими полимерами). Длинные нановолокна (до 10-15 мкм) с узким распределением диаметра волокон по размеру формируются на ХПВХ, как на наиболее реакционноспособном полимере (рис. 1, а). В тоже время воздействие МИП на ПВДФ и ПВА, относящиеся к той же группе полимеров, приводит лишь к образованию поверхностных пор. Возможно, что это связано с тем, что процессы дегидрофторирования более энергозатратны и требуют более высоких температур, чем для дегидрохлорирования ХПВХ, либо требуется подбор других катализаторов для этих процессов.

Исследование влияния катализатора на рост углеродных нановолокон на ХПВХ (как оптимальном полимере) показало, что предпочтительной каталитической добавкой является ферроцен, который обеспечивает параметры углеродных нановолокон, которые необходимы для их практического использования. Кроме того, в этом случае пористость нижележащего (под нановолокнами) слоя полимера минимальна по сравнению с другими катализаторами. Обнаружен рост углеродных нановолокон при использовании в качестве катализатора хлорида цинка (рис. 1, б). Данный факт сложно объяснить с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон, поскольку углерод имеет в цинке очень малую растворимость.

Установлено, что предварительная термическая обработка, проведенная при температуре 150-200° С (недостаточной для существенного дегидрохлорирования ХПВХ), существенно подавляет образование углеродных нановолокон при воздействии МИП (рис. 1, в). Длина волокон может уменьшаться до 20 раз. Полученный результат также не может быть корректно интерпретирован с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон из газовой или твердой фаз. Можно предположить, что образование углеродных нановолокон происходит по следующему качественному механизму. На начальном этапе воздействия МИП формируются волокна из полимера, которые во время действия пучка, благодаря наличию катализатора, трансформируются в углеродные нановолокна. Такой механизм позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемые в работе экспериментальные результаты.

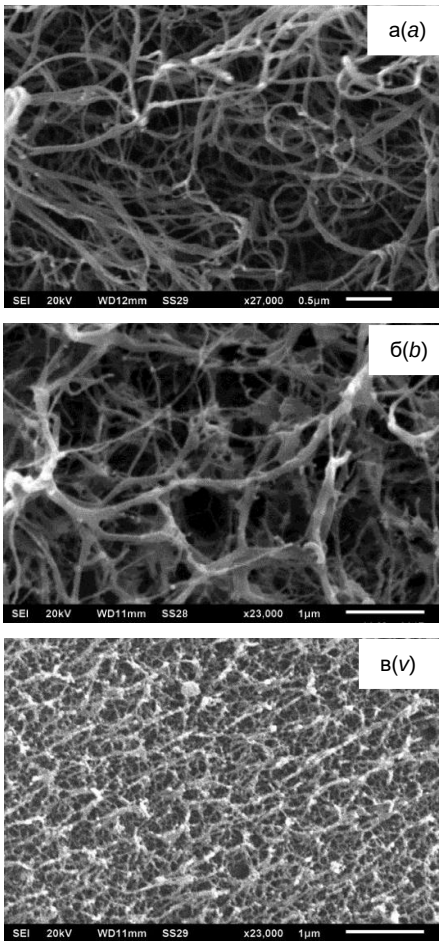


Рис. 1. Поверхность ХПВХ после воздействия МИП с j= 150 А/см^2 и *n* =1. Каталитическая добавка: а – ферроцен; б – хлорид цинка; в – ферроцен + термообработка 200° С

Fig. 1. CPVC surface after HPIB treatment with *j*=150A/cm^2. and *n*=1. Catalytic additive: *a* - ferrocene; *b* - zinc chloride; *v* - ferrocene + heat treatment 200° C

Заключение

Комплексное исследование синтеза углеродных нановолокон на поверхности полимеров с каталитическим добавками при воздействии мощного ионного пучка позволило установить закономерности роста нановолокон, которые не могут быть объяснены с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Предложен качественный механизм роста таких волокон, позволяющий непротиворечиво объяснить наблюдаемые экспериментальные факты.

Благодарности

Работа выполнена частично в рамках госзадания Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013-2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8) в части исследования влияния природы полимера и катализатора на рост нановолокон и частично при поддержке правительства Омской области и РФФИ (проект № 18-43-550009 р_а) в части исследования влияния термообработки на рост нановолокон.

Библиографические ссылки

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G. et. al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications* 2014; 5: 5714-5721.
2. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates. *Carbon* 2018; 127: 287-296.
3. Duy L. X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J. M. Laser-induced graphene fibers. *Carbon* 2018; 126: 472-479.
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C., and Tour J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. ACS Nano 2018; 12(3): 2176-2183.
5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С. Формирование наноструктурированного углеродного материала на поверхности полимера, содержащего ферроцен, при воздействии мощного ионного пучка. *Письма в ЖТФ* 2016: 42(3): 84-90.
6. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А. Воздействие мощного ионного пучка на тонкие полимерные слои, нанесенные на диэлектрические подложки. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2016; (4): 61-64.
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Applied Surface Science* 2018; 448: 642-645.

References

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M. J., Yakobson B. I. and Tour J. M. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications* 2014; 5:5714-5721.
2. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates. *Carbon* 2018; 127: 287-296.
3. Duy L. X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J. M. Laser-induced graphene fibers. *Carbon* 2018; 126: 472-479.
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C., and Tour J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. ACS Nano 2018; 12(3): 2176-2183.
5. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Zapevalova E.S. Formirovanie nanostrukturirovannogo uglerodnogo materiala na poverkhnosti polimera, soderzhashchego ferrotsen, pri vozdeystvii moshchnogo ionnogo puchka. *Pis'ma v ZhTF* 2016: 42(3): 84-90. (In Russian).
6. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Vozdeystvie moshchnogo ionnogo puchka na tonkie polimernye sloi, nanesennye na dielektricheskie podlozhki. [On the influence of a high-power ion beam on thin polymer layers deposited onto dielectric substrates]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhro-tronnye i neytronnye issledovaniya* 2016; (4): 61-64. (In Russian).
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Applied Surface Science* 2018; 448: 642-645.

НАНООБЪЕКТЫ В ОБРАЗЦАХ Ti-Se ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ПЭМ

В.Ю. Колосов, А.Н. Титов, А.А. Юшков, Н.Ю. Елисеева
Уральский федеральный университет,
пр. Ленина 51, 620000 Екатеринбург, Россия, emlab@urfu.ru

Селенид титана был получен методом газотранспортных реакций в условиях избытка селена. Образцы для ПЭМ-исследований представляют собой порошок, оставшийся после извлечения массивного образца из ампулы. В образцах выявлены нанообъекты – трубки, «рельсы», кристаллические хлопья. Эти объекты чувствительны к воздействию электронного пучка – происходит их аморфизация и утрата структуры.

Ключевые слова: Ti-Se; селенид титана; газотранспортные реакции; нанотрубки; нанорельсы; просвечивающая электронная микроскопия.

NANO-OBJECTS IN Ti-Se SAMPLES UNDER ACTION OF THE TEM ELECTRON BEAM

Vladimir Kolosov, Alexandr Titov, Anton Yushkov, Natalia Eliseeva
Ural Federal University, 51 Lenin Ave., 620000 Ekaterinburg, Russia, emlab@urfu.ru

$TiSe_2$ shows a transition to a condition with a charge density wave, described as the state of an excitonic insulator (Keldysh – Kopaev transition). A sample of Ti-Se was obtained in the process of growing $TiSe_2$ single crystals from a previously synthesized mixture. The crystals were grown by the method of gas-transport reactions with an excess of selenium as a carrier gas. The transfer occurred at the cold end of the ampoule. The temperature of the cold end was 600 C, the hot end was 800 C. TEM sample is a powder from the hot end of the ampoule, remaining after extraction of the obtained single crystals. The TEM reveals mixture of various nanoobjects besides $TiSe_2$ microcrystals and nanoflakes. The most interesting are linearly elongated nanorod-like objects, ~ 20 - 50 nm wide and 100 nm - 1 micron in length, demonstrating crystalline diffraction and some internal structure. TEM identifies 2 types of them, resembling multi-layered nanotubes and "nanorails". Under the action of the TEM electron beam, these objects were amorphized.

Keywords: Ti-Se; titanium selenide; gas-transport reactions; nano-tubes; nano-rails; transmission electron microscopy.

Введение

$TiSe_2$ демонстрирует переход в состояние с волной зарядовой плотности [1], описываемое как состояние экситонного изолятора [2] (переход Келдыша-Копаева [3]). В образце состава Ti-Se выявлены наноструктуры – трубки, рельсы, хлопья. Под воздействием электронного пучка при исследовании в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) наблюдается изменение их строения и морфологии, в т.ч. происходит их аморфизация, раскрытие и деградация нанотрубок, видоизменения ступенчатости нанорельс и им подобных линейных образований.

Методика эксперимента

Образцы Ti-Se были получены в процессе выращивания монокристаллов $TiSe_2$ из предварительно синтезированной шихты. Кристаллы выращивались методом газотранспортных реакций с избытком селена в качестве газа-носителя [4]. Перенос происходил на холодный конец ампулы. Температура холодного конца составляла 600 °C, горячего – 800 °C. Исследуемые образцы представляли собой порошок с горячего конца ампулы, оставшийся после извлечения крупных монокристаллов, перенесенный на сеточку для ПЭМ исследований с поверхности дистиллированной воды.

Образцы исследовались в ПЭМ при ускоряющих напряжениях 200 и, дополнительно, 80 кВ (с целью лучшего выявления слоистой природы халькогенидных хлопьев) при увеличениях x100-x500K. Использовались режимы светлого и темного полей, микро- (SAED) и нанодифракции, EDX. Экспонирование нанообъектов электронным пучком проводилось в течение 5-10 минут, в т.ч. одновременно с юстировкой прибора.

Результаты и их обсуждение

Образец представлен разнородными и смешанными скоплениями кристаллических объектов. Наибольший интерес и новизну среди них представляют линейно-вытянутые объекты шириной ~ 20 – 50 нм и протяженностью 100 нм – 1 мкм, дающие кристаллическую дифракцию и обладающие внутренней структурой (рис. 1 а-г, рис. 2 а, б). ПЭМ выявляет 2 типа линейных нанообъектов, напоминающих одно- и многослойные нанотрубки (рис. 1 в, г) и нанорельсы» и им подобные ступенчатые образования более сложного профиля (рис. 1 б, рис. 2 а, б). Исходно нанообъекты демонстрируют тенденцию иметь прямые края. По предварительным данным EDX, в их составе преобладает титан (до ~80-90%). Переменный контраст некоторых объектов указывает на наличие в них нескольких слоев. Также в образце были выявлены отдельные тонкие фрагменты кристаллических слоев исходного материала (рис. 1 д).

Установлено, что под воздействием пучка ПЭМ в течение ~ 10 мин происходит частичная или полная аморфизация данных объектов (что заметно по электронограммам) и утрата ими начальной морфологии (рис. 2). На снимках фрагментов слоев проявляется лабиринтная структура (рис. 2 в, г).

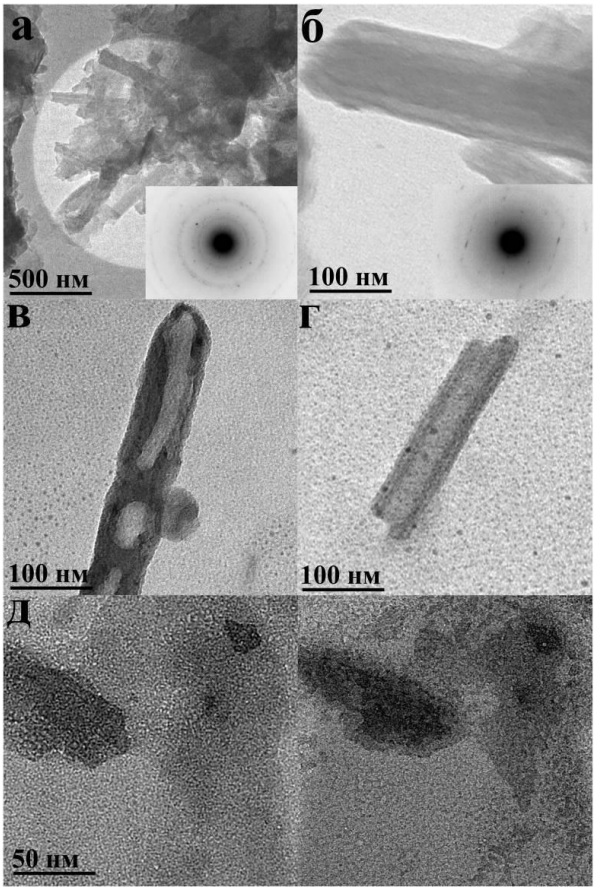


Рис. 1 а – скопление линейных нанообъектов и его SAED (на врезке); б – отдельный «нанонрельс» и его SAED; в – нанотрубка с отверстиями в стенке; г – фрагмент нанотрубки; д – снимок нанохлопьев Ti-Se при ускоряющем напряжении 200 кВ (слева) и 80 кВ (справа).

Fig. 1 a - accumulation of linear nano-objects and its SAED (inset); b - a separate “nanonrells” and its SAED; (c) nanotube with holes in the wall; g - nanotube fragment; e - a snapshot of Ti-Se nanoflaps at an accelerating voltage of 200 kV (left) and 80 kV (right).

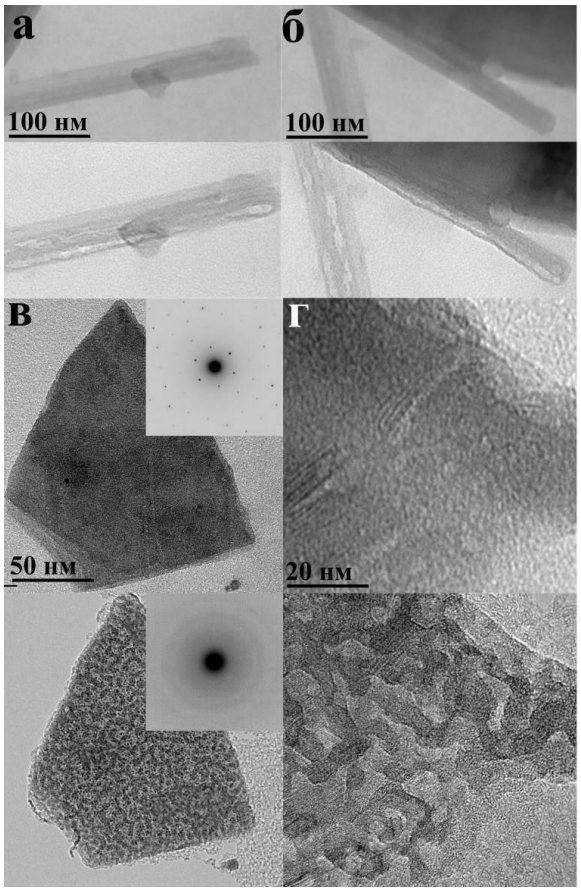


Рис. 2 а, б – «нанорельсы» до экспонирования электронным пучком (сверху) и после экспонирования (снизу); в, г – фрагменты кристаллических слоев Ti-Se («нанохлопьев») до экспонирования (сверху) и после экспонирования (снизу), с SAED на врезках.

Fig. 2 a, b - “nanorails” before exposure with an electron beam (above) and after exposure (below); c, d - fragments of crystalline layers of Ti-Se (“nanoflop”) before exposure (from above) and after exposure (from below), with SAED inset.

Заключение

Авторы одной из работ по $TiSe_2$ nanorods [5], полагали, что нанотрубки должны иметь стехиометрический состав, облегчающий закручивание слоев $TiSe_2$. Наши исследования показывают, что присутствие интеркаланта (сверхстехиометрического титана) приводит к большому разнообразию сложных наноформ системы Ti-Se.

Библиографические ссылки / References

1. Salvo F.J. Di, Waszczak J.V. Transport properties and phase transition in Tii_xMxSe2 (M = Ta or V). *Physical Review B* 1978; 17: 3801-3807.
2. Monney C., Schwier E.F., Garnier M.G., Mariotti N., Didiot C., Beck H., et al. Temperature-dependent photoemission on 1T-$TiSe_2$: Interpretation within the exciton condensate phase model. *Physical Review B* 2010; 81: 155104.
3. Keldysh L.V., Kopaev Y.V. Possible instability of the semimetallic state against Coulomb interaction. *Soviet Physics Solid State* 1965; 6: 2219-2224.
4. Titov A.N., Merentsov A.I., Kazantseva N.V., Titov A.A., Shkvarina E.G. Topological suppression of the charge-density-wave transition in $TiSe_2$. *Journal of Alloys and Compounds* 2018; 737: 829-835.
5. Jun Chen, Zhan-Lyang Tao, Li S.L., Fan X.-B., Chou S.-L. Synthesys of $TiSe_2$ nanotubes/nanowires. *Advanced Materials* 2003; 15: 1379-1382.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ РИСУНКА ШАБЛОНА ПРИ ЭЛЕКТРОННО- И ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОМ ОСАЖДЕНИИ ВОЛЬФРАМА

А.В. Котосонова, А.С. Коломийцев
Южный Федеральный Университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
ул. Шевченко 2, 347922 Таганрог, Ростовская обл., Россия,
alena.kotosonova@gmail.com, askolomiytsev@sfedu.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований процессов формирования наноразмерных структур вольфрама методами электронно- и ионно-стимулированного осаждения. Сформированы массивы структур с заданными размерами от 10 до 250 нм. Установлено, что полученные размеры структур отличаются от заданных значений на величину от 10% до 400%. Показано, что точность переноса топологического рисунка при электронно-стимулированном осаждении в 2-5 раз выше, чем при ионно-стимулированном осаждении. Определено, что величина отклонения размеров структур от заданных при электронно-стимулированном осаждении практически постоянна и составляет примерно 45 нм, что позволяет при формировании структур от 50 до 300 нм производить соответствующую корректировку на этапе формирования растровых шаблонов, что позволит существенно снизить величину отклонения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления и проектировании конструкции приборов и структур наноэлектроники, микро- и наносистемной техники.

Ключевые слова: нанотехнологии; микроэлектроника; фокусированный ионный пучок; фокусированный электронный пучок; осаждение материалов из газовой фазы; точность; разрешающая способность.

STUDYING THE ACCURACY OF THE PATTERN TRANSFER DURING ELECTRON-AND ION-INDUCED DEPOSITION OF TUNGSTEN

Alena Kotosonova, Alexey Kolomiytsev
Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering,
2 Shevchenko Str., 347922 Taganrog, Rostov Region, Russia,
alena.kotosonova@gmail.com, askolomiytsev@sfedu.ru

The results of experimental studies of the formation of nanoscale tungsten structures by electron and ion-induced deposition are presented. The formation of structures by electron and ion-induced deposition was carried out using raster graphic patterns formed in the system control software and defining the trajectories of electron and ion beams. Experimental studies were performed using a Nova NanoLab 600 scanning electron-ion microscope equipped with a gas-injection system. Silicon SEP-4.5 was used as a substrate. In the course of research, W (CO) 6 gas was injected into the vacuum chamber through an injector, which under the action of a stream of accelerated particles decomposed into solid tungsten and volatile components. As a result of carrying out the process with an accelerating ion beam voltage of 30 keV, an ion beam current of 1 pA, an electron beam current of 33 pA, and a beam exposure time of 1 ms, arrays of structures with specified sizes from 10 to 250 nm are formed.

It is established that the obtained sizes of the structures differ from the given values by a value from 10% to 400%. It is shown that the transfer accuracy of the topological pattern in electron-induced deposition is 2-5 times higher than in ion-induced deposition.

It was determined that the deviation of the sizes of the structures from the ones specified in the electron-stimulated deposition is almost constant and amounts to approximately 45 nm, which allows, during the formation of structures from 50 to 300 nm, to make a corresponding adjustment at the stage of forming raster patterns, which will significantly reduce deviations.

The results obtained can be used in the development of technological processes of manufacturing and the design of the devices and structures of nanoelectronics, micro- and nanosystems technology.

Keywords: nanotechnology; microelectronics; focused ion beam; focused electron beam; chemical vapor deposition; accuracy; resolution.

Введение

Совершенствование современной электронной компонентной базы напрямую связано с развитием новых методов формирования микро- и наноразмерных структур. Наряду с традиционными процессами оптической и электронно-лучевой литографии, перспективными также являются методы локального формирования наноразмерных структур, основанные на применении фокусированных электронных (ФЭП) и ионных пучков (ФИП) [1]. Принцип формирования структур заключается в локальном разложении металлорганических соединений, подаваемых в вакуумную камеру, под действием фокусированных электронных и ионных пучков с энергией 5-30 кэВ. Как правило, для реализации ионно-стимулированного осаждения применяют пучок галлия с минимальным диаметром около 7 нм, что, с одной стороны, обеспечивает достаточно высокую скорость разложения газа, а, с другой, приводит к тому, что в составе осаждаемого материала будет содержаться некоторое количество примеси галлия [2]. При электронно-стимулированном осаждении скорость протекания процесса существенно ниже, однако, за счет меньшего диаметра пучка (от 1 нм) достигается более высокая разрешающая способность процесса, а также содержание посторонних примесей в осаждаемом материале будет минимальным.

Формирование структур методом электронно- и ионно-стимулированного осаждения осуществляется при помощи растровых графических шаблонов, формируемых в программе управления технологической установки и задающих траектории перемещения соответствующих пучков. Очевидно, что разрешающая способность процесса осаждения определяется типом пучка, его диаметром и типом газа-источника осаждаемого материала [3]. Учитывая, что процесс разложения газа на твердые и летучие компоненты под действием потока ускоренных частиц является достаточно сложным и многоступенчатым, то однозначная корреляция между диаметром пучка, разрешающей способностью и точностью переноса рисунка шаблона на подложку может не наблюдаться.

Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований процессов формирования наноразмерных структур вольфрама методами электронно- и ионно-стимулированного осаждения и анализ точности переноса заданного топологического рисунка шаблона на подложку.

Методика эксперимента

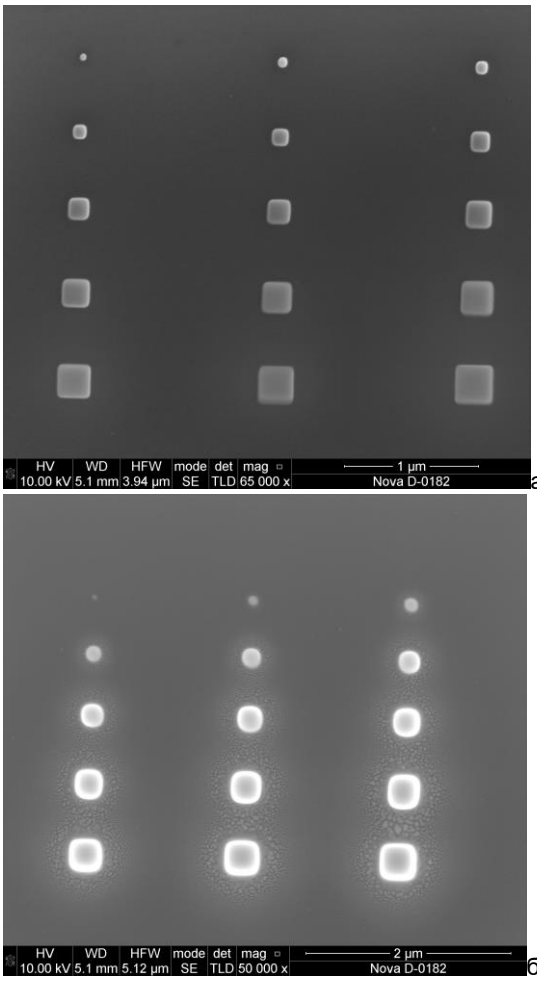
Экспериментальные исследования проводились с использованием растрового электронно-ионного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI Company), оснащенного газово-инжекционной системой. В качестве подложки был использован кремний КЭФ-4.5. В ходе исследований в вакуумную камеру через инжектор подавался газ $W(CO)_6$, который под действием потока ускоренных частиц разлагался на твердый вольфрам (осаждаемый на подложку) и летучие компоненты (удаляемые из камеры вакуумной системой).

В программе управления системой Nova NanoLab 600 был сформированы растровый шаблон, представляющий собой набор 15 квадратных структур с размерами в диапазоне от 10 до 250 нм. Высота структур определялась временем проведения процесса и подбиралась таким образом, чтобы для всех структур она составляла 50±20 нм.

Как для электронного, так и для ионного пучка выбирались максимально возможные значения ускоряющего напряжения и минимально возможные значения тока пучка, что позволяет обеспечить наименьший диаметр пучка, и, соответственно, наилучшую разрешающую способность. Так, для ФИП выбранный ток пучка составил 1 пА, что при ускоряющем напряжении 30 кэВ обеспечивает минимальный диаметр пучка – 7 нм. Для ФЭП при минимальном допустимом значении тока, равном 7.5 пА, не удалось стабилизировать параметры пучка и добиться оптимальной фокусировки, поэтому было решено использовать следующее за ним значение тока ФЭП, равное 33 пА.

Время воздействия пучка в каждой точке (dwell time) выбиралось экспериментальным путем. Было установлено, что при значении dwell time, равном 1 мс, в случае использования как ионного, так и электронного пучка осаждение происходит равномерно с достаточно высокой скоростью и не конкурирует с ионно-стимулированным осаждением при использовании галлиевого ФИП.

Общее время проведения процесса определялось значениями выбранных технологических параметров и составило для электронно-стимулированного осаждения – около 16 мин, для ионно-стимулированного осаждения – около 2 мин. После проведения процесса осаждения поверхность подложки со сформированными структурами исследовалась методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения сформированных матриц при электронно- (а) и ионно-стимулированном (б) осаждении вольфрама.



а(*a*)
б(*b*)

Рис. 1. РЭМ изображение массива структур: а – осаждение электронным пучком; б – осаждение ионным пучком

Fig. 1. SEM image of the array of structures: a - electron beam deposition; b - ion beam deposition

Для измерения латеральных геометрических размеров сформированных наноразмерных структур использовался программный пакет SYS Software Scandium (Olympus).

Результаты и их обсуждение

На основании результатов измерений были построены зависимости полученного и заданного размеров структур вольфрама для электронно- и ионно-стимулированного осаждения (рис. 2). На график также нанесена «теоретическая» зависимость, которая иллюстрирует 100% соответствие полученных и заданных размеров.

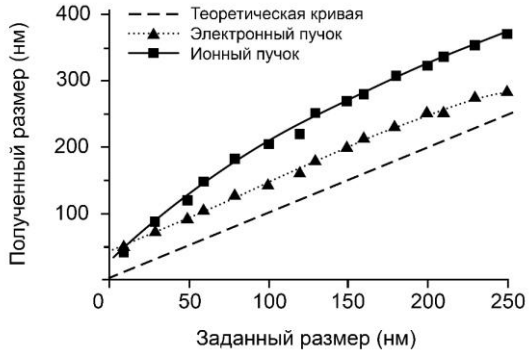


Рис. 2. Зависимости значений заданного и фактического размера структуры при осаждении электронным и ионным пучками

Fig. 2. Dependencies of the values of a given and the actual size of the structure during the deposition by electron and ion beams

Анализ полученных зависимостей показывает, что при осаждении как электронным, так и ионным пучком наблюдается превышение размеров сформированных структур относительно заданных шаблоном. Отмечается, что отклонение растет с увеличением размера структуры. Применение ионного пучка приводит к значительно большему отклонению размеров структур от заданных, чем в случае применения электронного пучка. Также отмечено, что при осаждении электронным пучком отклонение размера во всем диапазоне параметров эксперимента носит аддитивный характер и в среднем составляет 45 нм.

Для более точной оценки возникающего отклонения размеров был введен параметр *δ,* определяющий отклонение значения полученного размера от заданного в процентах:

$$\delta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% ,$$

где δ – отклонение, l_0 – заданный размер структуры, l – полученный размер структуры.

На рисунке 3 представлена зависимость отклонения от заданного размера при осаждении электронным и ионным пучком.

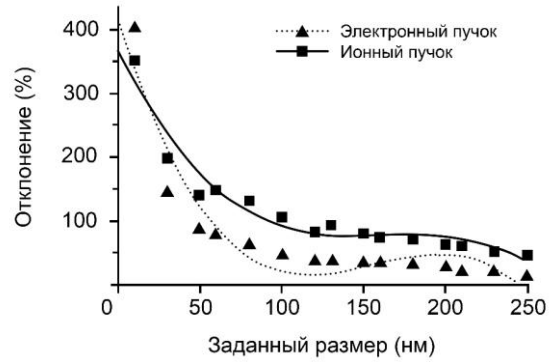


Рис. 3. Зависимости значений отклонения размера структуры при осаждении электронным и ионным пучками

Fig. 3. The dependence of the values of the deviation of the structure size during the deposition of electron and ion beams

Анализ полученной зависимости показывает, что для структур размером менее 40 нм при осаждении электронным пучком и менее 100 нм при осаждении ионным пучком отклонение составляет более 100%. Ошибка также присутствует и при формировании структур наибольшего размера в выбранном диапазоне (250 нм). Так, отклонение для электронно-стимулированного осаждения составляет около 10%, для ионного-стимулированного осаждения - 50%.

Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования процессов формирования наноразмерных структур вольфрама методами электронно- и ионно-стимулированного осаждения. Сформированы массивы структур с заданными размерами от 10 до 250 нм.

Установлено, что полученные размеры структур отличаются от заданных значений на величину от 10% до 400%. Показано, что точность переноса топологического рисунка при электронно-стимулированном осаждении в 2-5 раз выше, чем при ионно-стимулированном осаждении.

Определено, что величина отклонения размеров структур от заданных при электронно-стимулированном осаждении практически постоянна и составляет примерно 45 нм, что позволяет при формировании структур от 50 до 300 нм производить соответствующую корректировку на этапе формирования растровых шаблонов, что позволит существенно снизить величину отклонения.

Благодарности

Результаты были получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного Федерального Университета. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-00175).

Библиографические ссылки / References

1 Utke Ivo, Hoffmann Patrik, Melngailis John Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2008; 26: 1197-1276.

2 Ageev O.A., Kolomiytsev A.S., Bykov A.V., Smirnov V.A., Kots I.N. Fabrication of advanced probes for atomic force microscopy using focused ion beam. *Microelectronics Reliability* 2015; (55): 2131–2134.

3 Ageev O.A., Vnukova A.V., Gromov A.L., Ii`in O.I., Kolomiytsev A.S., Konoplev B.G., Lisitsyn S.A. Analysis of modes nanoscale profiling during ion-stimulated deposition of W and Pt using the method of focused ion beams *Nanotechnologies in Russia* 2014; 9: 145-150.

ЛОКАЛЬНЫЙ НАГРЕВ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ КАТОДНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Павликов[1)], А.М. Шарафутдинова[1)], И.М. Гаврилин[2)], С.А. Гаврилов[2)], Р.Л. Волков[2)], Н.И. Боргардт[2)], С.Н. Бокова-Сирош[3)], Е.Д. Образцова[3), 4)] П.А. Форш[4), 5)]
[1)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, ГСП-1, 119991 Москва, Россия, pavlikov@physics.msu.ru, alfick2001@gmail.com*
[2)]*Национальный исследовательский университет МИЭТ, пл. Шокина 1, 124498 Москва, Зеленоград, gavrilin.ilya@gmail.com*
[3)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38,119991 Москва, Россия*
[4)]*Московский физико-технический институт, Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия, elobr@kapella.gpi.ru*
[5)]*НИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Россия, phorsh@mail.ru*

Сформированы нитевидные наноструктуры германия методом катодного осаждения из водных растворов оксида германия. Осаждение производилось на титановую фольгу, в качестве центров роста использовались наночастицы индия. Полученные наноструктуры исследовались методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что образуются нитевидные наноструктуры, а при плотности тока 0.5 мА/см^2 также образуется сплошной слой, что согласуется с данными ИК спектроскопии. На основании данных КРС установлено, что полученные нитевидные наноструктуры являются нанонитями аморфного германия. Облучение наноструктур гелий-неоновым лазером интенсивностью более 30 Вт/см^2 приводит к локальному нагреву и последующей локальной кристаллизации облученных областей.

Ключевые слова: наноструктуры германия; катодное осаждение; РЭМ; КРС спектроскопия; ИК спектроскопия.

LOCAL HEATING OF GERMAIUM NANOSTRUCTURES FORMED BY CATHODE DEPOSITION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Alexander Pavlikov[1)], Alfia Sharafutdinova[1)], Ilya Gavrilin[2)], Sergey Gavrilov[2)], Roman Volkov[2)], Nickolay Borgardt[2)], Sofya Bokova-Sirosh[3)], Elena Obraztsova[3), 4)] Pavel Phorsh[4), 5)]
[1)]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1/2, 119991 Moscow, Russia, pavlikov@physics.msu.ru, alfick2001@gmail.com*
[2)]*National Research University of Electronic Technology – MIET, 1 Shokin Sq., 124498 Zelenograd, Russia, gavrilin.ilya@gmail.com*
[3)]*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*
[4)]*Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy per., 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia, elobr@kapella.gpi.ru*
[5)]*National Research Centre "Kurchatov Institute", 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia, phorsh@mail.ru*

The nanostructured layers of germanium are formed by the method of cathodic deposition from aqueous solutions of germanium oxide. Deposition was performed on titanium foil, and indium nanoparticles were used as growth centers. The obtained nanostructures were studied by electron microscopy, Raman scattering and infrared (IR) spectroscopy. According to scanning electron microscopy layers of nanowires with thickness of about 100 nm were formed. The sample formed at a current density of 0.5 mA /cm^2 had a solid layer. This layer was well observed on SEM images, and the the presence of this layer is consistent with IR spectroscopic data. Raman spectroscopy revealed that the obtained nanowires are amorphous germanium nanowires. This follows from the detected spectral band at 280 cm^{-1}, characteristic of a-Ge. This band was detected in the Raman spectra with the minimum power of the exciting laser radiation. Irradiation of nanostructures with a He-Ne laser with an intensity of more than 30 W /cm^2 leads to local heating and subsequent local crystallization of the irradiated areas. An additional confirmation of the local heating hypothesis was the study of the ratio of the Stokes to the anti-Stokes component. These results indicate that the region irradiated by the exciting laser is heated to a temperature of about 1000 K. This effect may be explained by low thermal conductivity of the layers. The IR reflectance spectra displayed the absence of any absorption lines characteristic of other compounds. The observed difference in the reflection coefficients is explained by the presence of the solid layer between the nanowires and the substrate consisting of Ge. The presence of a solid layer leads to an increase in the effective refractive index, which in turn increases the scattering of radiation by the rough surface of the layer. Therefore, the reflection coefficient for the sample with solid layer does not exceed 30%.The other samples are practically transparent for IR radiation in the range from 400 to 1000 cm^{-1}, and the reflection coefficient exceeds 80%. In the region of larger wavenumbers, scattering processes play an important role, since the radiation wavelength becomes comparable with the size of inhomogeneities of the surface of the Ge layer of nanostructures. Thus, we obtained layers of amorphous Ge nanowires with low thermal conductivity. These layers may be easily crystallized by visible radiation of low intensity.

Keywords: germanium nanostructures; ec-LLS; SEM; Raman spectroscopy; IR spectroscopy.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется применению германиевых (Ge) наноструктур в различных электронных устройствах [1]. Потенциальное использование данного материала в высокочастотных устройствах обусловлено превосходством электронных свойств германия по сравнению с традиционно используемым кремнием [2]. Наибольший интерес представляет перспектива построения литий-ионных аккумуляторов на основе германиевых наноструктур [3, 4]. Германий, как и кремний, обладает удельной емкостью, в несколько раз превышающую удельную емкость графита [3]. Однако в германии коэффициент диффузии ионов лития в 400 раз выше, чем в кремнии [4]. Кроме того, германий претерпевает меньшее изменение в объеме в процессе зарядки-разрядки аккумулятора [4]. Данные свойства позволяют рассматривать германиевые наноструктуры в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

В процессе данной работы проводилось исследование структуры Ge нанонитей. За последние годы было разработано множество различных методов синтеза [1, 2]. Одним из наиболее широко применяемых является метод осаждения из газовой фазы (VLS-процесс) [5]. Однако данный метод синтеза обладает рядом серьезных недостатков: выращивание нитей происходит при высоких температурах, для чего необходимо дорогостоящее и сложное оборудование и большие энергетические затраты. Кроме того, необходимые для синтеза в данном процессе прекурсоры являются ядовитыми.

С помощью использования низкотемпературных методов синтеза нанонитей можно избежать описанные ранее трудности. В данной работе германиевые нанонити были выращены методом электрохимического осаждения из раствора (ec-LLS-метод) [6].

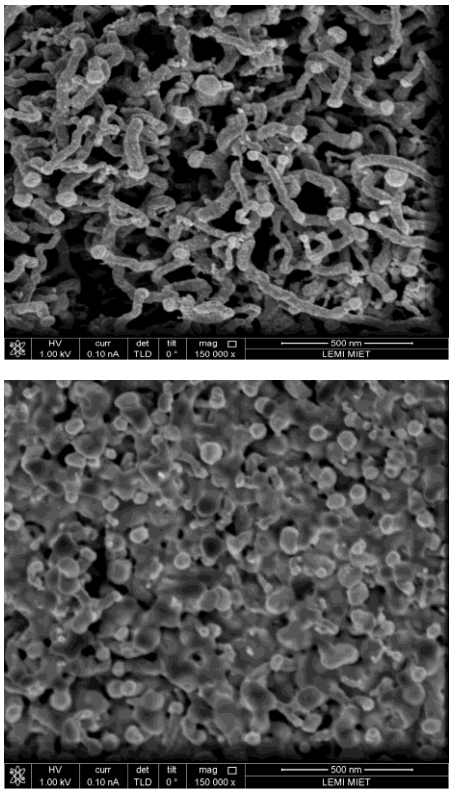
Использование данных низкотемпературных методов синтеза не гарантирует формирование кристаллических нанообъектов. Но их небольшой нагрев может привести к кристаллизации, т.е. к необратимым изменениям структуры.

Применяемая в данной работе спектроскопия комбинационного рассеяния света, как наиболее щадящий структурный метод исследования, дает возможность наблюдать исходную структуру за счет уменьшения мощности лазерного излучения. Одновременно, метод КРС позволяет наблюдать необратимые структурные изменения по форме спектральной линии.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек для электрохимического осаждения германия использовали титановую фольгу (толщина 50 мкм, марка ВТ 1-0). На поверхность подложек наносили массивы наночастиц индия. Для формирования массива сферических наночастиц заданного среднего размера использовали методику, описанную в [7]. Электрохимическое осаждение германия проводили в трехэлектродной ячейке. Раствор содержал 0.05 М оксида германия (IV), 0.5 М сульфата калия в качестве индифферентного электролита и 0.5 М янтарной кислоты в качестве буферирующей добавки. Температуру раствора поддерживали на уровне 20°С с помощью термостата LAUDA Alpha (LAUDA, Германия). Процесс осаждения проводили с помощью потенциостата-гальваностата «Элинс P-45X» (ООО «Элинс», Россия) при постоянном токе. Плотность тока варьировали в диапазоне от 0.1 до 2 мА/см^2.

Для исследования структуры выращенных описанным методом нанонитей были получены снимки на сканирующем электронном микроскопе. (FEI Helios NanoLab 650). На рис.1 для сравнения представлены снимки двух образцов, полученных при разных плотностях тока.



а(*a*)

б(*b*)

Рис. 1. Структура Ge нанонитей: а – выращенных при плотности тока 0.1 мА/см^2; б – выращенных при плотности тока 0.5 мА/см^2

Fig. 1. Structure of Ge nanowires: *a* – grown at the electric current density of 0.1 mA/cm^2; *b* – grown at the electric current density of 0.5 mA/cm^2

Образцы, выращенные при плотностях тока 0.2, 1 и 2 мА/см^2 на снимках сканирующей электронной микроскопии имеют структуру, аналогичную образцу на рис. 1а. Структура образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см^2, визуально отличается от остальных. На рис. 1б можно наблюдать плотный слой вещества между нанонитями и подложкой. Для того чтобы определить состав данного слоя и его влияние на свойства образца, были проведены дальнейшие исследования методами комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии.

Исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на микрораманов-ских спектрометрах Horiba LabRAM HR-800 и HR Evolution. В качестве возбуждающего излучения использовался гелий-неоновый (He-Ne) лазер с

длиной волны λ=633 нм. В процессе измерений мощность лазерного излучения изменялась от 10 Вт/см^2 до 50 Вт/см^2. Спектры отражения в средней инфракрасной области были получены на ИК-спектрометре Bruker IFS 66v/s.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования методом КРС показали, что нитевидные наноструктуры являются наноструктурами аморфного Ge (a-Ge). Это следует из обнаруженной спектральной полосы на 280 см$^{-1}$, характерной для a-Ge [8]. Указанная полоса была обнаружена в спектрах КРС при минимальной мощности возбуждающего лазерного излучения. Для образцов, выращенных при плотностях тока 0.1, 0.2, 1 и 2 мА/см^2, при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения не наблюдается сдвига полосы, интенсивность полосы растет линейно с ростом мощности лазерного луча.

Для образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см^2, при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения до 30 Вт/см^2 наблюдается сдвиг спектральной полосы в сторону больших волновых чисел, а также существенное увеличение интенсивности и изменение формы спектральной полосы.

Для описания данных изменений спектральной полосы было проведено ее разложение на аморфную и кристаллическую составляющие (рис. 2). Полученная в результате разложения теоретическая кривая хорошо согласуется с результатами эксперимента. Данное разложение подтверждает предположение о том, что в процессе измерений под действием лазерного излучения происходит локальный нагрев нитей, приводящий к их кристаллизации.

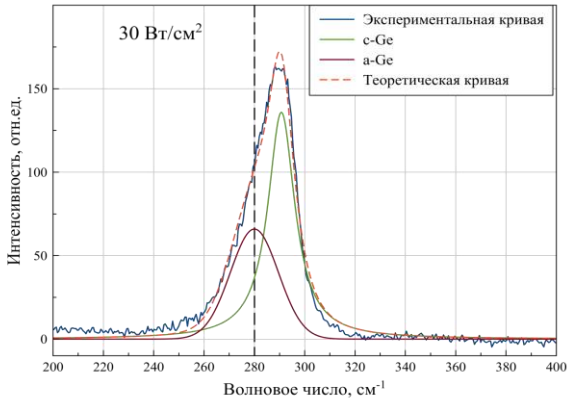


Рис. 2. Разложение полосы в спектре КРС образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см^2

Fig. 2. Raman spectrum computer decomposition of the sample grown at the electric current density of 0.5 mA/cm^2

Для других образцов при данной мощности возбуждающего лазерного излучения такого явления не наблюдается, но может произойти при существенно больших интенсивностях возбуждения. Стоит отметить, что при повторных измерениях на низкой мощности лазерного излучения в соседней точке образца, спектральная полоса остается на 280 см$^{-1}$, что говорит о локальных необратимых изменениях в структуре образца.

Дополнительным подтверждением гипотезы о локальном нагреве стали исследования отношения стоксовой к антистоксовой компоненте. Эти результаты свидетельствуют о нагреве облучаемой возбуждающим лазером области до температуры порядка 1000 К.

Чтобы определить состав упомянутого ранее слоя вещества в образце, выращенном при плотности тока 0.5 мА/см^2, а также его влияние на оптические свойства нанонитей, были получены спектры отражения в среднем ИК диапазоне. Данные спектры представлены на рис. 3.

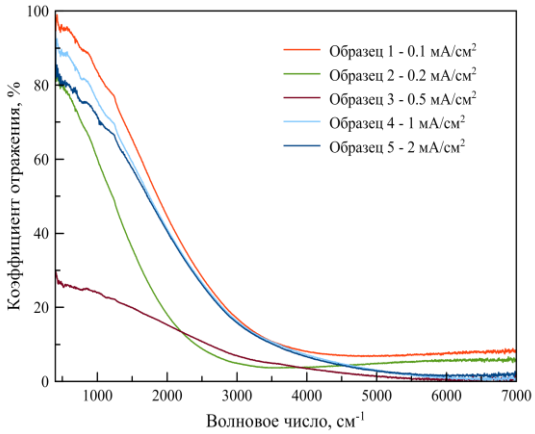


Рис. 3. Спектры отражения в среднем ИК диапазоне

Fig. 3. MIR reflectance spectra

В спектрах отражения всех образцов наблюдается рассеяние на больших волновых числах, обусловленное их наноразмерной структурой. Коэффициент отражения образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см^2, в 3-4 раза ниже коэффициентов отражения других образцов в области волновых чисел 400-1000 см$^{-1}$, где практически отсутствует рассеяние на наноструктурах. Наблюдаемое различие коэффициентов отражения объясняется наличием сплошного слоя между нанонитями и подложкой, состоящего из Ge. Присутствие плотного слоя приводит к увеличению эффективного показателя преломления, что в свою очередь увеличивает рассеяние излучения шероховатой поверхностью данного слоя. Поэтому коэффициент отражения не превышает значения 30%.

Остальные образцы, представляющие из себя нитевидные наноструктуры, являются практически прозрачным для ИК излучения в диапазоне от 400 до 1000 см$^{-1}$, и коэффициент отражения превышает 80%. В области больших волновых чисел существенную роль играют процессы рассеяния, так как длина волны излучения становится сопоставимой с размерами неоднородностей поверхности слоя Ge наноструктур.

Заключение

Таким образом, в данной работе было проведено исследование Ge нанонитей, выращенных на титановой подложке методом электрохимического осаждения из раствора (ec-LLS) при различным

плотностях тока. В процессе исследования структуры образцов на сканирующем электронном микроскопе было обнаружено наличие сплошного слоя в одном из образцов, который является следствием побочных реакций в процессе роста. Согласно данным КРС и ИК этот слой состоит из a-Ge.

Наличие обнаруженного слоя приводит к более эффективному нагреву данного образца под воздействием возбуждающего лазерного излучения. Согласно данным КРС, этот нагрев приводит к локальной кристаллизации. Для других образцов при малых интенсивностях излучения (до 30 Вт/см^2) кристаллизация не наблюдалась. Эффект локальной кристаллизации может быть объяснен низкой теплопроводностью слоев Ge нанонитей.

Спектроскопия ИК отражения подтверждает предположение о том, что слой состоит из Ge, так как в спектрах ИК не обнаружено никаких линий поглощения, характерных для иных соединений. Образование сплошного слоя приводит к увеличению эффективного показателя преломления, а, следовательно, увеличивается рассеяние шероховатой (порядка десятков мкм) поверхностью сплошного слоя. Остальные образцы являются практически прозрачными в среднем ИК диапазоне, и все излучение полностью отражается титановой фольгой. Этим объясняется существенное отличие коэффициентов отражения исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-23005 и 18-02-01103.

Библиографические ссылки / References

1. O'Regan C., Biswas S., Petkov N., Holmes J. D., Recent advances in the growth of germanium nanowires: synthesis, growth dynamics and morphology control. *Journal of Materials Chemistry C* 2014; 2 (1): 14-33.
2. Pei L.Z.; Cai Z.Y. A review on germanium nanowires. *Recent Patents on Nanotechnology* 2012;(6):44-59.
3. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materiomics* 2015; 1(3):m153-169.
4. Liua S., Fenga J., Biana X., Qianb Y., Liuc J., Xu H. Nanoporous germanium as high-capacity lithium-ion battery anode. *Nano Energy* 2015; (13): 651-657.
5. Dayeh S. A, Picraux S. T. Direct Observation of Nanoscale Size Effects in Ge Semiconductor Nanowire Growth. *Nano Letters* 2010; 10(10): 4032-4039.
6. Gu J., Collins S.M., Carim A.I., Hao X., Bartlett B.M., Maldonado S. Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid−liquid−solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage. *Nano Letters* 2012; 12(9): 4617-4623.
7. Gavrilin I.M., Gromov D.G., Dronov A.A., Dubkov S.V., Volkov R.L., Trifonov A.Yu. et al. Effect of electrolyte temperature on the cathodic deposition of Ge nanowires on In and Sn particles in aqueous solutions. *Semiconductors* 2017; 51(8): 1067-1071.
8. Bermejo D., Cardona M. Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1979; 32(1-3): 405-419.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА P3HT И НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

А.В. Павликов[1)], К.А. Савин[1), 2)], П.А. Форш[3), 4)], Д.В. Амасев[5)], А.Г. Казанский[1)], А.Р. Тамеев[6)]
[1)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы 1/2, 119991 Москва, Россия, pavlikov@physics.msu.ru, savinkonstantin93@gmail.com, kazanski@phys.msu.ru*
[2)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 119333 Москва, Россия*
[3)]*Московский физико-технический институт, Институтский переулок 9, 141701 Долгопрудный, Московская область, Россия, phorsh@mail.ru,*
[4)]*НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия*
[5)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, amoslegkie@gmail.com*
[6)]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, a.tameev@gmail.com*

В настоящее время композитные материалы на основе органического полимера и неорганических наночастиц становятся перспективными материалами для изготовления на их основе эффективных солнечных элементов. Кремний, являясь наиболее важным для солнечной энергетики неорганическим материалом, может рассматриваться в качестве составной части указанных композитных материалов. В нашей работе мы исследовали свойства композитного материала, состоящего из нанокристаллов кремния (nc-Si), введенных в классический органический фоточувствительный полимер поли (3-гексилтиофен) (P3HT). Обнаружено, что оптические и фотоэлектрические свойства полимера при добавлении в него nc-Si существенным образом улучшаются. В частности, увеличивается проводимость, растет фоточувствительность композита. Полученные результаты указывают, что композит P3HT/nc-Si может рассматриваться в качестве перспективного материала для применения в фотовольтаике.

Ключевые слова: гибридные солнечные элементы; наночастицы кремния; P3HT; фотопроводимость*.*

PHOTOCONDUCTIVITY OF COMPOSITES BASED ON POLYMER P3HT AND SILICON NANOPARTICLES

Aleksandr Pavlikov[1)], Konsantin Savin[1), 2)], Pavel Forsh[3), 4)], Dmitrij Amasev[5)], Andrej Kazanskij[1)], Aleksej Tameev[6)]
[1)]*Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, pavlikov@physics.msu.ru, savinkonstantin93@gmail.com, kazanski@phys.msu.ru*
[2)]*P.N. Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia*
[3)]*Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutsky Per., 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russia, phorsh@mail.ru*
[4)]*NRC «Kurchatov Institute», 1 Akademika Kurchatova Sq., 123182 Moscow, Russia,*
[5)]*Prokhorov General Physics Institute, 38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, amoslegkie@gmail.com*
[6)]*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky Ave 31, 119071 Moscow, Russia, a.tameev@gmail.com*

In recent years, composite materials based on organic polymer and inorganic nanoparticles have become promising materials for the manufacture of efficient solar cells on their basis. The effectiveness of such elements is constantly growing due to the use of new materials and the modernization of technologies for their production. However, due to the low cost of materials and ease of production, the cost of such batteries is reduced.

At the moment, there are works devoted to the study of the parameters of solar cells based on a P3HT composite with nc-Si nanoparticles introduced. At the same time, the electrical, photoelectric, and optical properties of the composite material itself are practically not investigated.

In our work, we include p-type silicon nanocrystals in P3HT at concentrations of 10 and 30% by weight. The behavior of the dark conductivity and photoconductivity of the composites on the proportion of Si nanoparticles indicates that an increase in the proportion of nanocrystals in the P3HT polymer film leads to a significant increase (about 10 times) in both the dark conductivity and photoconductivity. The spectral dependences of photoconductivity showed that the samples have photoconductivity at quanta energies of 1.2 eV, and the samples with Si nanoparticles have photoconductivity at lower energy of quanta. In addition, one can also note an increase in the photoconductivity of the composite by an order of magnitude in the entire spectral range under study.

In the course of the study, it was found that the addition of n-type silicon nanoparticles in P3NT at concentrations of 10-30% by weight leads to a noticeable improvement in the electrical and photoelectric properties of the material. The results indicate that the P3HT/nc-Si composite can be considered as a promising material for use in photovoltaics.

Keywords: Hybrid solar cells; silicon nanoparticles; P3HT; photoconductivity*.*

Введение

В последние годы солнечные элементы на основе полимерных материалов привлекают к себе внимание научного сообщества. Эффективность таких элементов постоянно растет за счет

использования новых материалов и модернизации технологий их получения. При этом благодаря дешевизне и простоте производства, стоимость батарей, основанных на полимерных материалах, уменьшается.

Одним из интересных подходов, ведущих к возможному улучшению спектральных характеристик, поглощения, транспортных свойств органических полупроводников заключается в создании композитов полимера с неорганическими полупроводниковыми частицами. Согласно имеющимся данным различные полимеры, такие как P3HT, PCBM, MEH-PPV, PFB и F8BT использовались в комбинации с наночастицами CdSe [1], CdS [1], PbS [2], PbSe [3], ZnO [4], $CuInS_2$ [5], Si [6, 7]. Полупроводниковые наночастицы можно вводить в оптоэлектронные устройства на основе полимерные материалов с использованием стандартных методов обработки растворов, сохраняя преимущества технологических решений производства. При этом создаваемые гибридные солнечные элементы обладают более широким спектральным диапазоном эффективного поглощения [8] и более высоким КПД [7].

Среди различных видов полупроводниковых наночастиц, наночастицы кремния nc-Si занимают особое место вследствие нетоксичности данного материала и доступности кремния. В настоящее время имеются работы, посвященные изучению параметров солнечных элементов на основе композита P3HT с введенными наночастицами nc-Si [6–8]. В то же время электрические, фотоэлектрические и оптические свойства самого композитного материала практически не исследованы. Изучение электрофизических свойств таких композитов является крайне важной задачей, поскольку позволяет установить корреляцию между структурой и физическими свойствами композитов и тем самым определить оптимальные параметры структуры, состоящей из полимеров с введенными в них наночастицами кремния, перспективной для использования в солнечных элементах.

Основная часть

В нашей работе были исследованы тонкие пленки композитных материалов на основе органического полимера поли(3-гексилтиофена) P3HT с различным содержанием наночастиц кремния Si. Наночастицы кремния были получены методом электрохимического травления подложки монокристаллического кремния п-типа (10-20 мОм*см) в спиртовом растворе концентрированной плавиковой кислоты. Травление происходило в течение 90 минут. Дисперсия наночастиц в хлорбензоле готовилась в ультразвуковой ванне на протяжении часа. Композит получали смешением дисперсии наночастиц и раствора P3HT с обработкой в УЗ (30 мин) и последующим поливом на горизонтальные подложки (стекло). Весовая доля наночастиц Si в пленках составляла 0, 10 и 30 %. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленки были напылены алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Исследования проводились в области линейности вольтамперных характеристик образцов при напряженности электрического поля около 150 В/см.

В таблице 1 даны значения темновой проводимости (σ_d) и фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$) (разность между проводимостью при освещении и темновой проводимостью) пленок композитов с различной долей наночастиц Si. Измерения проводились при освещении пленок монохроматическим светом с энергиями квантов 1.71 эВ и 2.21 эВ. Мощность освещения составляла 48 мВт и 2.5 мВт соответственно. Использование двух энергий квантов света было обусловлено тем, что в исследуемом композите присутствуют два материала (кремний и полимер) с разными ширинами запрещенной зоны, которым соответствуют энергии 1.12 и 1.9-2.0 эВ.

Таблица 1. Темновая проводимость и фотопроводимость, при освещении 1.71 эВ и 2.21 эВ, композитов с разной долей нанокристаллов

Table 1. Dark conductivity and photoconductivity, with illumination of 1.71 eV and 2.21 eV, of composites with different fractions of nanocrystals

	σ_d, S/sm	$\Delta\sigma_{ph}$ /N, arb. un (1.71 eV)	$\Delta\sigma_{ph}$ /N, arb. un (2.21 eV)
0%	3.78E-09	5.75E-08	1.44E-07
10%	3.31975E-08	2.77E-07	1.39E-06
30%	2.128E-08	3.38E-07	5.07E-07

Как видно из рисунка, введение нанокристаллов кремния в пленку полимера P3HT приводит к значительному увеличению (примерно в 10 раз) как темновой проводимости, так и фотопроводимости. Увеличение темновой проводимости может быть связано с увеличением вклада нанокристаллов кремния в перенос носителей заряда в композиционном материале. В тоже время увеличение фотопроводимости может быть вызвано увеличением вероятности развала созданных светом экситонов на электроны и дырки на границе раздела полимера с наночастицами кремния.

Для исследованных композитов были также получены спектральные зависимости фотопроводимости, представленные на рис. 1. Данные зависимости были получены при нахождении пленок в атмосфере воздуха.

На рисунке видно, что исследованные образцы обладают фотопроводимостью при энергиях квантов света, превышающих 1.2 эВ, причем введение в полимер наночастиц Si приводит к некоторому смещению края фотопроводимости в область меньших энергий. Это может быть связано с вкладом наночастиц Si в фотопроводимость композита, поскольку кристаллический кремний имеет ширину запрещенной зоны 1.12 эВ. Поэтому можно считать наночастицы кремния сенсибилизаторами полимера P3HT. При этом можно отметить, что изменение доли наночастиц кремния от 10 до 30 % приводит к изменению формы спектра фотопроводимости при энергиях квантов, больших 1.7 эВ. Можно предположить, что увеличение концентрации наночастиц Si может приводить к их агломерации, что, в свою очередь,

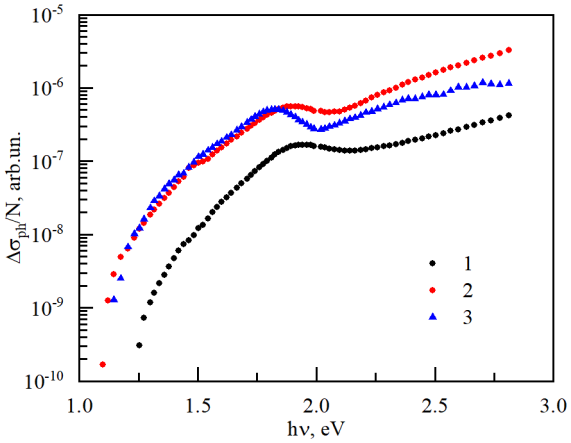


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости композитов с содержанием наночастиц кремния. Кривая 1 соответствует композиту с содержанием 0 % наночастиц Si, кривая 2 – 10 %, 3 – 30 %

Fig. 1. Spectral dependences of the photoconductivity of composites containing silicon nanoparticles. Curve 1 corresponds to a composite with 0% Si nanoparticles, curve 2 - 10%, 3 - 30%

приводит к изменению спектральной зависимости фотопроводимости.

Заключение

В ходе проведенного исследования обнаружено, что добавление в P3HT наночастиц кремния п-типа в концентрациях 10-30 % вес. приводит к заметному улучшению электрических и фотоэлектрических свойств материала. Введение наночастиц кремния улучшают фотоэлектрические характеристики композита, увеличивая фоточувствительность во всем спектральном диапазоне и смещая край спектра фотопроводимости в ближнюю ИК область.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-23005.

Библиографические ссылки / References

1. Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. Charge separation and transport in conjugated-polymer. Semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. 1996; 54(24): 628–37.
2. Mcdonald S.A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P.W., Klem E.J., Levina L., et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. 2005; 4.
3. Thapa R., Choudhury K.R., Kim W.J., Sahoo Y., Cartwright A.N., Paras N., et al. Polymeric nanocomposite infrared photovoltaics enhanced by pentacene. 2008; 252112: 1–4.
4. Beek W.J.E., Wienk M.M., Janssen R.A.J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Adv. Mater.* 2004; 16(12): 1009–1013.
5. Arici E., Sariciftci N.S., Meissner D. Hybrid solar cells based on nanoparticles of $CuInS_2$ in organic matrices. *Adv. Funct. Mater.* 2003; 13(2): 165–170.
6. Liu C.Y., Holman Z.C., Kortshagen U.R. Optimization of Si NC/P3HT hybrid solar cells. *Adv. Funct. Mater*. 2010; 20(13): 2157–2164.
7. Zhao S., Pi X., Mercier C., Yuan Z., Sun B., Yang D. Silicon-nanocrystal-incorporated ternary hybrid solar cells. Nano Energy [Internet]. 2016; 26: 305–312. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.040
8. Niesar S., Dietmueller R., Nesswetter H., Wiggers H., Stutzmann M. Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. *Phys Status Solidi Appl Mater Sci.* 2009; 206(12): 2775–2781.

ПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

А.М. Рогов[1), 2)], В.И. Нуждин[2)], В.Ф. Валеев[2)], А.Л. Степанов[2)]
[1)]*Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия*
[2)]*Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,*
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

Проведена низкоэнергетическая имплантация ионами Cu^+ в монокристаллический *c*-Ge с энергией E = 40 кэВ дозами облучения (D) от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см^2 и плотностью тока в ионном пучке 5 мкА/см^2. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности имплантированного *c*-Ge. Состав и структура образцов изучались методами микрозондового элементного микроанализа, дифракции отраженных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в начальный момент имплантации при дозах облучения менее 1.8×10^{15} ион/см^2 *c*-Ge происходит аморфизация его приповерхностного слоя. Установлено, что в результате превышения пороговой дозы ионной имплантации 3.1×10^{15} ион/см^2 в облучаемом слое Ge образуются наночастицы Cu, однородно распределенные по поверхности. Для образца, имплантированного дозой 6.2×10^{16} ион/см^2 наблюдается образование пористой сетчатой структуры Ge, в узлах которой расположены наночастицы Cu. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при выбранных условиях имплантации *c*-Ge образование германата меди не происходит, а формируются наночастицы Cu в структуре пористого Ge.

Ключевые слова: ионная имплантация; пористый германий; наночастицы меди.

POROUS GERMANIUM WITH COPPER NANOPARTICLES

Alexey M. Rogov[1), 2)], Vladimir I. Nuzhdin[2)], Valery F. Valeev[2)], Andrey L. Stepanov[2)]
[1)]*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaia Str., 420008 Kazan, Russia*
[2)]*KazanPhysical-Technical Institute FSC KSC RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia,*
alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

Cu^+-ion implantation into single-crystal *c*-Ge with an energy of E = 40 keV, doses $D = 1.8\times10^{15}$ - 1.5×10^{17} ion/cm^2 and current density of J = 5 μA/cm^2 was carried out. By scanning electron microscopy, as well as energy-dispersion X-ray analysis and electron backscattered diffraction was shown that as a result of the implantation on the c-Ge surface a porous amorphous porous Ge (PGe) layer as a network of intersecting Ge nanowires was formed. The composition and structure of the samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. It was shown that after exceeding the threshold of $D = 3.1\times10^{15}$ ion/cm^2, Cu nanoparticles uniformly distributed over the *a*-Ge surface are synthesized. For a sample implanted with $D = 6.2\times10^{16}$ ion/cm^2, a PGe network with which Cu nanoparticles located in the nodes is observed Using XPS, it was shown that in implanted layer Cu-germanate does not form.

Keywords: ion implantation; porous germanium; copper nanoparticles.

Введение

В последние годы при разработке электродов аккумуляторных литиевых батарей, а также фотодетекторов и солнечных элементов все чаще на практике как перспективный материал рассматривается пористый германий (PGe). Полупроводник Ge характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а поскольку ширина запрещенной зоны в Ge составляет ~0.67 эВ вблизи комнатной температуры (300 К), то Ge способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что востребовано для высокоэффективных солнечных элементов и термофотовольтаических ячеек. Однако для использования Ge и функционирования фотоприемников на его основе приходится изготавливать достаточно толстые слои в несколько микрон и более, что резко повышает стоимость данных устройств. Ограничением для эффективного применения тонкопленочных слоев Ge является достаточно высокое пропускание в видимой области света вблизи фундаментальной полосы поглощения полупроводника. С целью повышения поглощательной способности тонкослойных солнечных элементов недавно был предложен подход, заключающийся во внедрении в структуру полупроводника наночастиц благородных металлов [1], в которых под действием света возникает поверхностный плазмонный резонанс электронов проводимости. Такой резонанс проявляется в интенсивном поглощении света металлическими наночастицами в области видимого спектрального диапазона, наличие которых в тонком Ge слое может обеспечить достаточно высокое суммарное поглощение света для фотоэлемента. Известны различные способы создания материалов на основе Ge с плазмонными металлическими наночастицами. Так, например, на практике проводят синтез наночастиц Ag и Au на микроволокнах и плоской поверхности Ge во время химического осаждения из раствора. Ранее нами был предложен иной физический подход по формированию тонких слоев PGe с наночастицами Ag (Ag:PGe) методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ пластин монокристаллического *c*-Ge в вакууме [2]. В настоящей работе исследуется возможность создания наночастиц Cu в PGe (Cu:PGe), а также морфологические изменения поверхности полированного *c*-Ge при его имплантации ионами Cu^+ в зависимости от дозы облучения. Ранее на практике различными способами были синтезированы композиционные материалы германата меди и метагерманата меди, однако, наноструктурированные материалы Cu:PGe с наночастицми Cu какими-либо методами сформированы не были.

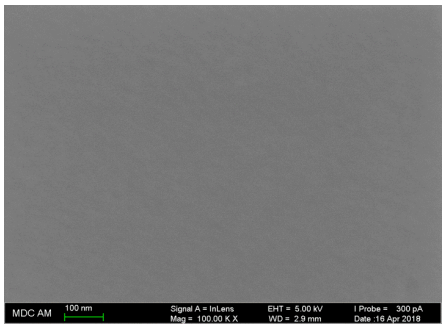
Материалы и методы исследования

В качестве подложки для ионной имплантации использовались полированные монокристаллические пластины *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГЭС-40. Имплантация проводилась ионами Cu^+ с энергией E = 40 кэВ дозами облучения (D) от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см^2 и плотности тока в ионном пучке J = 5 мкА/см^2 на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Морфология структурируемой поверхности имплантированного *c*-Ge исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Элементный анализ регистрировался с помощью энергодисперсионного (ЭДС) спектрометра X-Max (Oxford Instruments) на СЭМ микроскопе при нормальном угле падения электронного зондирующего пучка на образец. Для наклоненного образца относительно нормали зондирующего луча на угол равный 70° выполнялись структурные измерения методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ). Анализ химического состава образцов и валентного состояния внедренной примеси Cu, а также структурообразующего элемента подложки Ge проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением техники профилирования (локального распыления) образцов ионами Ar^+. РФЭС измерения выполнялись в сверхвысоковакуумной аналитической камере (SPECS GmbH, Германия), оборудованной немонохроматическим рентгеновским источником излучения с Al анодом (E=1487 эВ) и полусферическим анализатором энергий электронов Specs Phoibos 150. Обработка полученных экспериментальных спектров проводилась с использованием компьютерной программы CasaXPS.

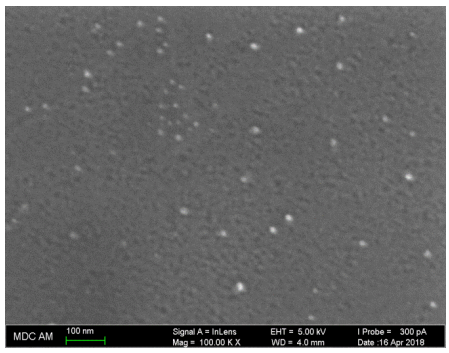
Результаты и их обсуждение

Перед проведением имплантации были выполнены оценочные расчеты зависимостей распределения ионов Cu^+ и генерируемых вакансионных дефектов в Ge для энергии облучения 40 кэВ, с использованием компьютерной программы SRIM-2013 (www.srim.org) и заложенного в ней алгоритма по методу Монте-Карло. Из полученных зависимостей следует, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов Cu с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине R_p ~ 24.4 нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет ΔR_p ~ 13.2 нм. При этом толщина имплантированного слоя, условно оцениваемая на практике как $R_p + 2\Delta R_p$, составляет 50.8 нм. Отметим, что по сравнению с более тяжелыми ионами Ag^+, для которых R_p, ΔR_p и общая толщина в Ge при энергии 30 кэВ равны соответственно 14.6, 6.9 и 28.4 нм [2], глубина проникновения в имплантированном слое Ge при его облучении ионами Cu^+ оказывается практически в два раза больше. Профиль генерируемых вакансий в Ge для имплантации ионами Cu^+ имеет ту же форму и практически совпадает с распределением ионов Cu^+ по глубине образца.

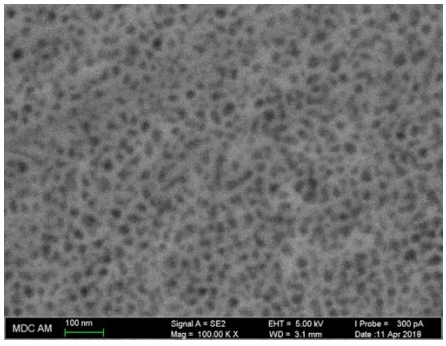
На рис. 1 приведены СЭМ-изображения поверхности имплантированного Ge, полученные для различных значений D. Следует отметить, что морфо-



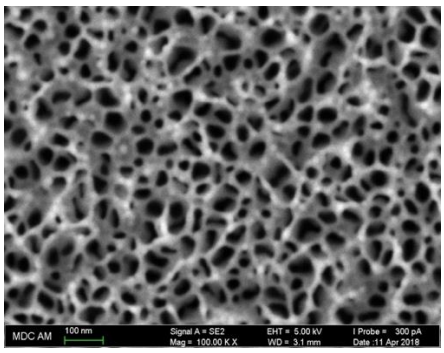
а(*a*)



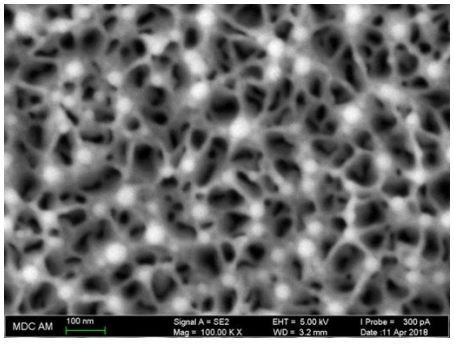
б(*b*)



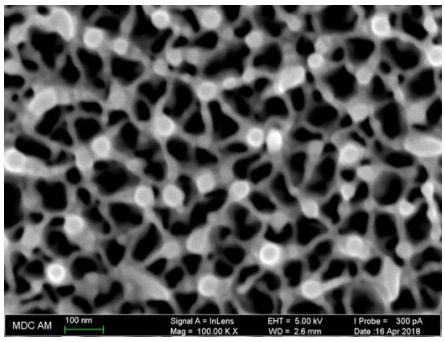
в(*c*)



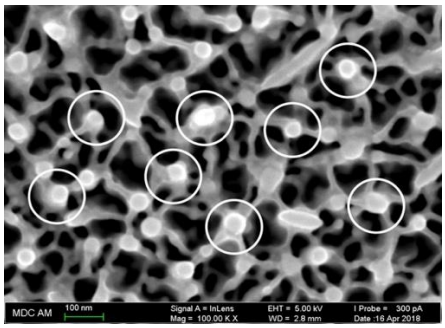
г(*d*)



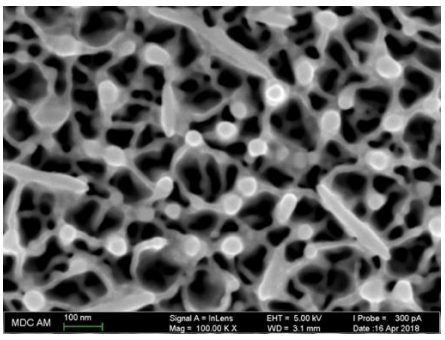
д(*e*)



е(*f*)



ж(*g*)



з(*h*)

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами Cu^+ при различных значениях *D:* 1.8×10^{15} (а), 3.1×10^{15} (б), 6.2×10^{15} (в), 3.1×10^{16} (г), 6.2×10^{16} (д), 1.0×10^{17} (е), 1.2×10^{17} (ж), 1.5×10^{17} ион/см^2 (з).

Fig. 1. SEM-images of Ge surface implanted with Cu^+ ions at various values of *D*: 1.8×10^{15} (a), 3.1×10^{15} (b), 6.2×10^{15} (c), 3.1×10^{16} (d), 6.2×10^{16} (e), 1.0×10^{17} (f), 1.2×10^{17} (g), 1.5×10^{17} (h) ion/cm^2.

логия поверхности образцов Ge, имплантированных до 1.8×10^{15} ион/см^2, наблюдаемая на СЭМ-изображениях, не изменяется, остается гладкой и ровной, сравнимой с исходной полированной подложкой, как это показано на рис. 1а.

Методом ДОЭ показано, что для $D=1.8\times10^{15}$ ион/см^2 происходит полная аморфизация приповерхностной области Ge.

Наблюдая дозовую зависимость изменения топологии поверхности образца, можно определить пороговую величину *D* для имплантации ионами Cu^+ в *c*-Ge с энергией 40 кэВ, при которой происходит зарождение металлических наночастиц. Как следует из рис. 1б, данная пороговая величина составляет $D_{Cu} = 3.1\times10^{15}$ ион/см^2. Это видно по появлению сферических белых пятен более плотного вещества металла Cu (в виде наночастиц) на однородном сером фоне слегка неровной поверхности Ge матрицы. Наиболее крупные отдельные наночастицы Cu достигают размера ~ 20 нм. Аналогичной оценкой по контрасту плотности вещества в СЭМ-изображениях ранее были зарегистрированы наночастицы Ag для имплантированных ионами Ag^+ слоев Ge или Si [2, 3].

Как было указано во ведение, Ge и Cu потенциально могут вступать в химическую реакцию с образованием соединений материалы германата меди Cu_3Ge и Cu_5Ge_2 и метагерманата меди $CuGeO_3$. Поэтому для подтверждения формирования наночастиц Cu в PGe при ионной имплантации *c*-Ge были проведены РФЭС измерения поверхности Cu:PGe образца, сформированного при $D = 1.5\times10^{17}$ион/см^2. Спектры РФЭС позволяют оценить наличие различных химических связей между элементами композиционных материалов, подвергнутых ионному облучению. Исследована эволюция форм линий для Cu 2*p* фотоэлектронов при травлении поверхности образца ионами Ar^+ по глубине до подложки Ge. Положения пиков и соответствующих им энергий связи для данных фотоэлектронов совпадают со спектральными положениями подобных в РФЭС спектрах, измеренных для тестовой Cu фольги, а также с табличными данными для металла Cu. Таким образом, при имплантации c-Ge ионами Cu^+ в его структуре формируются наночастицы Cu.

Наночастицы металла появляются после того как в тонком поверхностном слое Ge происходит накопление достаточного количества ионов Cu, нейтрализующихся в атомы, сверх предела растворимости в Ge ~10^{16}-10^{17} см$^{-3}$ при комнатной температуре. В момент возникновении пересыщения атомы Cu, диффундируя по приповерхностному объему Ge, сегрегируют в сферические металлические наночастицы аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах во время химического синтеза, а также в стеклах и оксидных полупроводниках при их высокодозовой ионной имплантации. Отметим, что для образцов, сформированных наиболее высокими $D=1.2\times10^{17}$ и 1.5×10^{17} ион/см^2 помимо сферических наночастиц Cu наблюдаются также металлические частицы вытянутой формы, образующиеся вдоль отдельных нитей пористой сетки Ge (рис. 1ж, з).

На ЭДС-спектре образца, полученного имплантацией для $D = 3.5\times10^{15}$ ион/см^2 дополнительно к сигналу от подложки Ge присутствуют пики, расположенные примерно на 1.0, 8.1 и 8.9 кэВ, которые соответствуют характеристическим линиям Cu. По расчетным данным толщина имплантированного ионами Cu^+ приповерхностного слоя Ge составляет порядка 50 нм, что заведомо меньше глубины зондирования образца электронами для ускоряющего напряжения 20 кэВ (~ 1 мкм) при ЭДС-анализе. Из этого можно заключить, что при ЭДС-измерении определяется все вещество Cu, имплантированное в Ge. Отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности образца при ионном облучении Ge вплоть до $D = 1.8\times10^{15}$ ион/см^2 указывает на то, что Cu в приповерхностном слое Ge находится в атомарном состоянии, тогда как для больших доз также присутствуют наночастицы Cu. С ростом *D* интенсивность ЭДС-пиков Cu увеличивается.

Для *c*-Ge, имплантированного ионами Cu^+ более высокой $D=6.2\times10^{15}$ ион/см^2, как видно на СЭМ-изображении (рис. 1в), в отличие от облучениях

меньшими *D* (рис. 1а, б), наблюдается резкое изменение морфологии плоской поверхности и образование пористой структуры (PGe). На рисунке PGe выглядит как однородный слой Ge стенок (светло-серого цвета), очерчивающих отверстия открытых пор (темные пятна). Пористая структура распределена равномерно по поверхности образца. Размер отверстий (условный диаметр) пор для данного образца не превышает 30 нм. Наночастицы Cu, наблюдаемые на образце, сформированном при меньшей D=3.5×10^{15} ион/см^2 на практически ровной поверхности имплантированного Ge, в случае D=6.2×10^{15} ион/см^2 (рис. 1б), оказываются полностью скрытыми слоем мелкопористого PGe (рис. 1в). С дальнейшим ростом D до 1.5×10^{17} ион/см^2 происходит постепенное развитие слоя PGe и изменение его морфологии. Внешний вид пористого слоя начинает представлять собой трехмерную сетку для образцов, полученных при больших значениях D=6.2×10^{16}-1.5×10^{17} ион/см^2 (рис. 1д-з). Отверстия пор заметно увеличиваются в размере превышая 100 нм в диаметре (рис. 1г-з). Сетка организована таким образом, что в каждом из ее узлов располагаются наночастицы Cu, наблюдаемые на СЭМ-изображении в виде светлых пятен. Для наглядности некоторые наночастицы Cu обведены окружностями на рис. 1ж.

Отметим, что трехмерная сетка для образцов Cu:PGe (рис. 1д-з) существенно отличается от пористой губчатой структуры PGe, содержащей имплантированные наночастицы Ag [2]. По-видимому, следует принять во внимание, что масса атома Ag 107.9 г/мол превышает массу атома Cu 63.6 г/мол более чем в 1.5 раза. На практике, при описании процессов порообразования в Ge при облучении ионами различных химических элементов обсуждается характер появления дефектов и пор в Ge в зависимости как от параметров имплантации (доза, энергия и т.д.), так и от массы внедряемого иона. Наблюдаемое в настоящем исследовании существенное различие в структурах PGe для случаев имплантации ионами Cu^+ и Ag^+, т.е. трехмерной сетки в противоположность порам в виде губки, состоящей из переплетенных нитей Ge [2] подтверждает зависимость PGe структуры от массы имплантируемого иона. Формирование сетчатой структуры PGe при имплантации c-Ge ранее обнаружено не было.

Несмотря на многообразие пористых структур PGe, обсуждаемых в настоящей работе – дырочной, сетчатой и губчатой, к настоящему времени в научной литературе обсуждаются только два основных доминирующих механизма, объясняющих образование пор в ионно-имплантированном Ge. К таким механизмам относятся вакансионно-кластерный и микровзрывной. Предполагается, что вакансионно-кластерный путь возникает вследствие малой эффективности рекомбинации точечных радиационных дефектов и быстрого накопления вакансий, создаваемых в Ge во время имплантации. По мере увеличения дозы облучения, концентрация избыточных вакансий увеличивается до некоторой величины, и они сливаются, образуя макроскопические объемные и поверхностные пустоты. Теория микроструктурирования и порообразования на поверхности облученного c-Ge вследствие микровзрывов принципиально отличается от вакансионно-кластерной модели. Теория микровзрывов предполагает, что поры (пустоты) в облученном Ge возникают в результате появления деформационных волн (волн давления), вызванных перекрытием ионных каскадов. Иными словами, поры являются результатом деформационных микровзрывов в объеме Ge. Модель кластеризации вакансий определяется неэффективностью рекомбинации точечных дефектов и появления вакансий, тогда как способность материала испытывать микроразрывы во время ионной имплантации пучка зависит от массы и энергии ионов, прочности межатомной связи, температуры плавления, атомарной плотности, средней атомной массы и т.д.

В настоящий момент сложно определить доминирующий механизм порообразования в Ge при имплантации ионами Cu^+. Однако, уже сейчас можно обратить внимание на появление разнообразных типов пористых структур, зависимость порообразования от массы имплантируемого иона, если сравнить полученные в предлагаемой работе данные с результатами облучения Ge ионами Ag^+ [2]. Отметим также, что упомянутые механизмы не отражают участия в порообразовании Ge процессов синтеза в них металлических наночастиц, что требует, очевидно, отдельного изучения.

Заключение

В работе показано, что использование низкоэнергетической имплантации *c*-Ge ионами Cu^+ с энергией E=40 кэВ при D от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см^2 и плотностью тока в ионном пучке J=5 мкА/см^2 приводит к изменению структуры, топографии и фазового состава приповерхностного слоя Ge. Для D=1.8×10^{15} ион/см^2 происходит полная аморфизация приповерхностной области Ge. При превышении пороговой дозы 3.1×10^{15} ион/см^2 наблюдается формирование в облучаемом слое Ge наночастиц Cu, однородно распределенных по поверхности. Для D=6.2×10^{16} ион/см^2 происходит образование пористой сетчатой структуры Ge, в узлах которой расположены наночастицы Cu.

Авторы выражают благодарность А.И. Гумарову за РФЭС измерения на оборудовании центра коллективного пользования КФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РНФ № 17-12-01176 «Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами методом ионной имплантации», рук. А.Л. Степанов.

Библиографические ссылки / References

1. Polman A. Plasmonic applied. *Science* 2008; 322: 868-869.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy Ag^+-ion implantation. Vacuum 2018; 152: 200-204.
3. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M. Study of silicon surface implanted by silver ions. Vacuum 2019; 159: 353-357.

О ЗАРОЖДЕНИИ МОНОЛИТНОГО СЛОЯ Co НА КЕРАМИКЕ $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.И. Серокурова[1)], Т.А. Букжелева[1)], С.А. Шарко[1)], Н.Н. Поддубная[2)]
[1)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,*
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, serokurova@ifttp.bas-net.by
[2)]*Институт технической акустики НАН Беларуси,*
пр. Генерала Людникова 13, 210023 Витебск, Беларусь, poddubnaya.n@rambler.ru

В работе исследованы процессы формирования и магнитоэлектрические свойства слоистых гетероструктур Co/PZT, где PZT- керамическая подложка цирконата-титаната свинца. Определены оптимальные условия процесса двукратного ионно-лучевого распыления-осаждения за счет применения наноразмерной планаризации и создания наноразмерного антидиффузионного слоя TiO_2, который способствует формированию плоскопараллельной границы ферромагнетик/сегнетоэлектрик и обеспечивает практически востребованные характеристики магнитоэлектрического эффекта на уровне 1-5 мВ/(см×Э) при комнатной температуре. С целью увеличения магнитоэлектрического эффекта исследованы образцы гетероструктур Co/ЦТС с профилированной на микронном уровне в латеральном и вертикальном направлении поверхности ЦТС (PZT), полученные прямым осаждением слоев кобальта методом ионно-лучевого распыления-осаждения через маску алюминия периодом 14 мкм. Показано, что создание гетероструктур с профилированным рельефом поверхности позволяет увеличить низкочастотный магнитоэлектрический эффект до 10 мВ/(см×Э). Контроль процессов синтеза на наноуровне позволяет улучшить магнитоэлектрические характеристики указанных структур, расширить границы применимости магнитоэлектрического эффекта при комнатных температурах на коммерчески доступные материалы микроэлектроники и в перспективе интегрировать эти гибридные структуры в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект; цирконат-титанат свинца; пленки Co; межфазные границы; ионно-лучевое распыление.

ON THE ORIGIN OF THE MONOLITHIC Co LAYER ON PZT CERAMICS UNDER ION-BEAM SPRAYING CONDITIONS

Alexandra Serokurova[1)], Tatyana Bukzheleva[1)], Sergei Sharko[1)], Natalia Poddubnaya[2)]
[1)]*Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus,*
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, serokurova@ifttp.bas-net.by
[2)]*Institute of Technical Acoustics,*
13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, poddubnaya.n@rambler.ru

In this work, the formation processes and the magnetoelectric properties of layered Co/PZT heterostructures, where PZT is a ceramic substrate of lead zirconate titanate, are investigated. Optimal conditions for the double ion-beam sputtering-deposition process is determined by applying nanoscale planarization and creating a nanoscale TiO_2 anti-diffusion layer, which contributes to the formation of a plane-parallel ferromagnet / ferroelectric boundary and provides practically demanded characteristics of the magnetoelectric effect at 1-5 mV/(cmE) at room temperature. In order to increase the magnetoelectric effect, samples of Co/PZT heterostructures with a PZT surface profiled at the micron level in the lateral and vertical direction, obtained by direct deposition of cobalt layers by ion beam sputtering through an aluminum mask with a period of 14 μm, were studied. It is shown that the creation of heterostructures with a profiled surface relief makes it possible to increase the low-frequency magnetoelectric effect to 10 mV/(cm×E). Monitoring the synthesis processes at the nanoscale level allows one to improve the magnetoelectric characteristics of these structures, expand the limits of applicability of the magnetoelectric effect at room temperatures to commercially available microelectronic materials, and in the future integrate these hybrid structures into signal forming-processing devices on a single substrate.

Keywords: magnetoelectric effect; lead zirconate titanate; Co films; interphase boundaries; ion beam sputtering.

Введение

Многослойные структуры, состоящие из ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев, являются перспективными материалами для их использования в качестве сенсоров в энергонезависимых датчиках магнитного поля [1]. Несомненное достоинство устройств на основе указанных гетероструктур – возможность их функционирования (в отличие от традиционных холловских и индукционных преобразователей) без цепей измерительного тока и дежурного питания [2, 3]. Необходимо также отметить, что в многослойных структурах, состоящих из ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев, магнитоэлектрический эффект существенно выше [4], чем в однофазных материалах [5].

В известных слоистых структурах, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, стабильный контакт между сегнетоэлектрическими и ферромагнитными слоями достигается при их механическим соединении с помощью клея [5].При этом толщина слоя клея зависит от рельефа поверхности соединяемых материалов и колеблется от одного микрона в местах сочленения плоских участков поверхностей контактирующих материалов до нескольких микрон в местах совпадения впадин рельефа этих поверхностей, что препятствует передаче упругих взаимодействий и значительно ухудшает воспроизводимость магнитоэлектрического эффекта.

В [6] показано, что метод ионно-лучевого распыления-осаждения позволяет формировать неоднородные структуры на основе металла ферромагнетика и оксидного диэлектрика. Однако в случае его применения для обеспечения прямого контакта на межфазной границе ферромагне-

тик/сегнетоэлектрик [7] возникает проблема надежности из-за частого вспучивания и отслоения участков металла при процессах поляризации и термического воздействия.

Для формирования магнитоэлектрического эффекта в гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик большое значение имеет состояние межфазной границы между слоями ферромагнитного металла и керамики сегнетоэлектрика. Наличие полостей, обусловленных неплотным прилеганием кристаллитов керамического материала друг к другу и несовершенным вследствие этого сопряжением межзеренных границ, значительно затрудняет передачу механических взаимодействий [8]. Применение метода ионно-лучевого распыления-осаждения позволяет исключить указанные недостатки.

Методика эксперимента

Метод получения исследуемых структур основан на сглаживании рельефа исходной поверхности керамики PZT до субмикронного уровня гладкости за счет осаждения/распыления на поверхность TiO_2 с использованием ионно-лучевого метода распыления мишени Ti, как материала наиболее близкого по составу с подложкой. Сглаживающий слой TiO_2 наносился толщиной до 0.2 мкм и распылялся пучком ионов кислорода на в два раза большую толщину (для захвата выступов PZT) и повторно наносился. Затем на сглаженную поверхность с помощью ионов аргона наносили пленку Co чистотой 99.98%. Нанесение сглаживающего слоя TiO_2 позволяет исключить образование обычно наблюдаемых областей вспучивания и отслоения пленки и обеспечить надежность межфазной границы.

Результаты и их обсуждение

Структурные несовершенства пленки кобальта на полированных керамических подложках, сохраняющиеся в пленках Co, обусловлены наличием выступов и впадин микрометрового масштаба, сопоставимого с толщиной металлической пленки. Поверхность Co/TiO_2/PZT не имеет каких-либо признаков деградации в виде вспучивания в отдельных местах слоя металла или его отслоения.

Уменьшение высоты неровностей рельефа поверхности обеспечивается за счет распыления Ti, благодаря преимущественному заполнению впадин рельефа осаждаемым материалом по сравнению с плоскими участками. Дальнейшее распыление сглаженной поверхности ионами O_2 будет приводить к удалению выступов без распыления исходных впадин, которые экранируются осажденным слоем. Это подтверждают результаты АСМ исследований. На рисунке 1а показана поверхность PZT без сглаживающего слоя TiO_2 и со сглаживающим слоем TiO_2 (рис 1б). Как видно из рисунка, применение планаризующего слоя TiO_2 позволяет сгладить рельеф за счет преимущественного удаления выступов. Предложенный метод позволяет провести выравнивание исходной поверхности перед процессом ионного распыления.

На рис. 2а представлена полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению α [6] для структуры Co/ЦТС/Co, полученной в результате сглаживания поверхности ЦТС посредством распыления сглаживающего слоя ЦТС в течение 3 часов. Использование диоксида титана TiO_2 вместо ЦТС и его распыление в течение 30 минут приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению (рис. 2б).

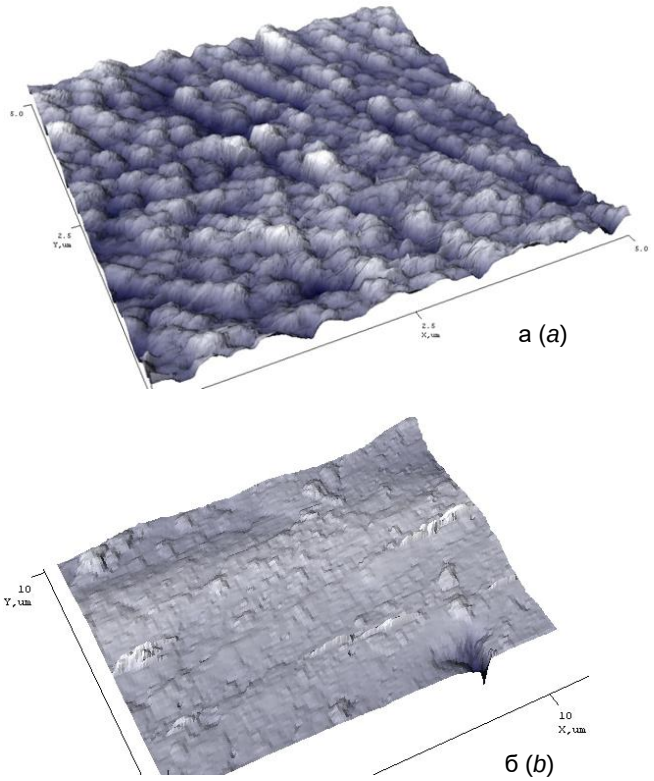


Рис. 1. Изображение поверхности слоя Co на поверхности PZT без слоя TiO_2 (а) и со слоем TiO_2 (б), полученное методом атомно-силовой микроскопии

Fig. 1. Image of the surface of the Co layer on the surface of PZT without a layer of TiO_2 (a) and with a layer of TiO_2 (b) obtained by atomic force microscopy

Применение ионно-лучевого метода сглаживания рельефа исходной поверхности керамики PZT за счет осаждения на ее поверхность слоя TiO_2 и распыления полученной структуры позволяет сформировать плоскопараллельную границу ФМ слой/СЭ подложка и увеличить площадь прямого контакта между компонентами. Это даст возможность повысить величину магнитоэлектрического коэффициента по напряжению. С другой стороны, создание профиля с латеральным шагом, равным глубине МЭ взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине слоя Co, приведет к увеличению площади прямого контакта между компонентами в два раза и, в то же время, позволит нивелировать естественные дефекты поверхности подложки и получить сплошные и однородные по толщине ФМ слои, что, в конечном итоге, приведет к еще большему усилению магнитоэлектрического эффекта.

Предложена гетероструктура с профилированной геометрией поверхности, состоящая из слоя ферромагнетика и сегнетоэлектрической подложки

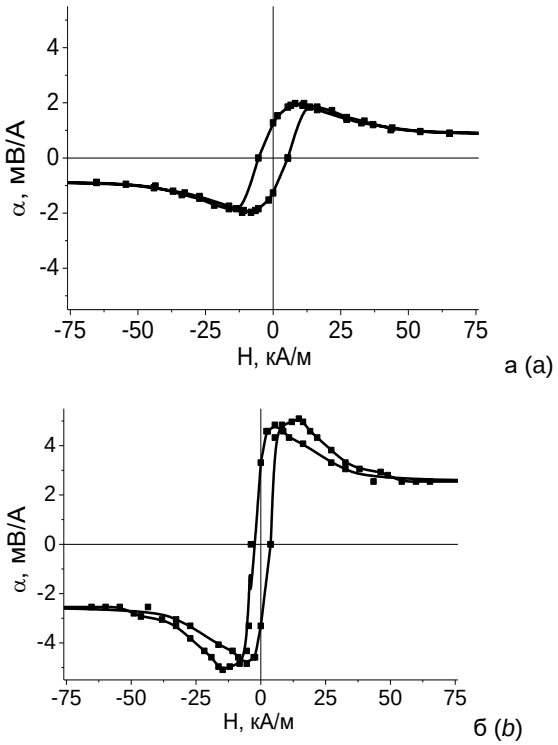


Рис. 2. Кривая МЭ гистерезиса образца слоистой структуры Co (0.5 мкм)/ЦТС (400 мкм)/Co (0.5 мкм) (*а*) и с напыленным подслоем TiO_2 (0.2 мкм) (*б*)

Fig. 2. Curve of the magnetoelectric hysteresis of the sample of a layered structure of Co (0.5 μm)/PZT (400 μm)/Co (0.5 μm) (*a*) and with a sprayed TiO_2 sublayer (0.2 μm) (*b*)

$PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$, при этом формирование гетероструктуры проводят в 3 этапа: на 1-ом этапе поверхность подложки ионно-лучевым методом осаждения-распыления сглаживается до уровня шероховатости не хуже 20 нм; на 2-м этапе методом ионно-лучевого распыления ионами аргона с энергией 1600 эВ и плотностью тока пучка 0.25 мА/см^2 сквозь 1D окна в литографической маске проводится профилирование поверхности $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$; на 3-м этапе на профилированную поверхность ионно-лучевым методом наносится слой ферромагнетика.

Под профилированием понимается процесс изготовления на поверхности $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ канавок прямоугольной формы, состоящий из двух стадий. На первой стадии методом оптической литографии с использованием маски алюминия химическим травлением засвеченных областей производится 1D разметка поверхности. На втором этапе ионно-лучевым методом с использованием пучков ионов кислорода с энергией 300 - 400 эВ и плотностью тока пучка от 0.1 до 0.25 мА/см^2 производится вытравливание канавок шириной 5-7 мкм с расстоянием между канавками 12-15 мкм на глубину подложки $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$, составляющую величину от 1 до 3 мкм сквозь 1D окна в маске алюминия. При ширине канавок меньше 5 мкм и расстоянии между канавками меньше 12 мкм увеличение магнитоэлектрического взаимодействия не происходит, а при ширине канавок больше 7 мкм и расстоянии между канавками больше 12 мкм, его величина не возрастает.

Глубину вытравливания канавок выбирали из соображений, что при глубине вытравливания меньше 1 мкм магнитоэлектрический эффект не превышает величину, полученную ранее, а при глубине вытравливания более 3 мкм величина магнитоэлектрического эффекта не возрастает.

Внешний вид гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной поверхностью приведен на рисунке 3.

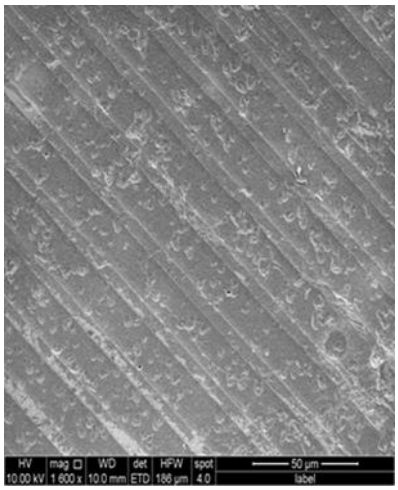


Рис. 3. Общий вид гетероструктуры Co/PZT с профилированной поверхностью PZT подложки

Fig. 3. General view of the Co / PZT heterostructure with the profiled surface of the PZT substrate

На поверхности подложки видно наличие границ зерен и пустот, формируемых в керамических образцах при их синтезе, которые являются неустранимыми дефектами. Как видно из рис. 4., структурное несовершенство керамической подложки наследуются осажденной пленкой.

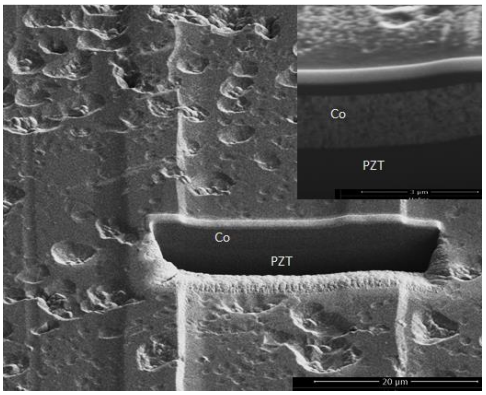


Рис. 4. Поперечный срез гетероструктуры PZT /Co с профилированной поверхностью подложки

Fig. 4. Cross- section of the PZT/Co heterostructure with the profiled surface of the substrate

Результаты исследования полевой зависимости линейного низкочастотного МЭ эффекта в полученных структурах представлены на рисунке 5. Как видно из представленных зависимостей, создание гетероструктур, состоящих из слоя ферромагнетика нанесенного на подложку сегнетоэлектрика с профилированным рельефом ее поверхности позволяет увеличить низкочастотный магнитоэлектриче-

ский эффекта до 10 мВ/(см×Э), по сравнению со структурами описанными в работе [3], величина низкочастотного магнитоэлектрического эффекта составляет 4 мВ/(см×Э).

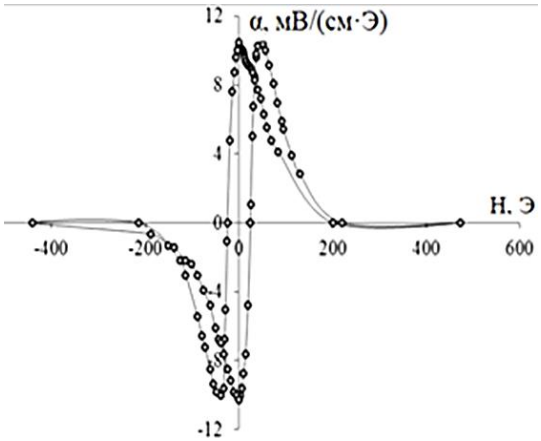


Рис 5. Величина магнитоэлектрического эффекта в гетероструктурах Co/PZT с профилированной геометрией подложки

Fig 5. The magnitude of the magnetoelectric effect in Co/PZT heterostructures with a profiled geometry of the substrate

Создание профиля с латеральным шагом, равным глубине взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине пленки Co, позволяет нивелировать естественные дефекты поверхности подложки и получить сплошные и однородные по толщине ФМ слои. Однородные и сплошные слои легче намагничиваются, чем неоднородные в феромагнитном отношении.

Заключение

В работе приведены исследования МЭЭ свойств и показано, что двукратное осаждение-распыление на поверхность керамики PZT субмикронного слоя TiO_2 позволяет улучшить качество поверхности подложки и приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению за счет увеличения площади сопряжения на границе ферромагнетик/сегнетоэлектрик без ухудшения адгезионных свойств магнитного слоя.

Создание профиля с латеральным шагом, равным глубине взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине пленки Co, позволяет увеличить площадь взаимодействия и, соответственно, свободной энергии, благодарю чему магнитоэлектрический эффект увеличивается до 10 мВ/(см×Э).

Таким образом, сочетание технологии наноразмерной планаризации, применения антидиффузионного слоя TIO_2 и создание профилированной поверхности PZT позволяет увеличить магнитоэлектрический эффект с 2 мВ/(см×Э) до 10 мВ/(см×Э).

Библиографические ссылки

1. Fiebig M. Revival of the Magnetoelectric Effect. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2005; 38: R123–R152.
2. Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V. et al. Magnetoelectric Microwave Devices. *Ferroelectrics* 2002; 280: 377-384.
3. Nan Ce_Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *J. Appl. Phys.* 2008; 103: 031101_1.
4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al. Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science.* 2003; 299: 1719-1722.
5. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetoelectric Interactions in Ferromagnetic_Piezoelectric Layered Structures. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 32507.
6. Стогний А.И, Серокурова А.И, Кецко В. А. Монолитные слои ферромагнетика на подложках пьезоэлектриков. LAP LAMBERT Academic PuЬlishing, 2019, 182 с.
7. Poddubnaya N.N., Laletin V.M., Stognij A.I., Novitskii N.N. Dependence of Magnetoelectric Effect in Layered Lead Zirconate_Titanate/Nickel Heterostructures on the Interface Type. *Funct. Mater.* 2010; 17(3): 329-334.
8. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. Fabrication of a PlaneParallel Interface in $Ni/PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832.

References

1. Fiebig M. Revival of the Magnetoelectric Effect. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2005; 38: R123–R152.
2. Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V. et al. Magnetoelectric Microwave Devices. *Ferroelectrics* 2002; 280: 377-384.
3. Nan Ce_Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *J. Appl.Phys.* 2008; 103: 031101_1.
4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al. Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science.* 2003; 299: 1719-1722.
5. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetoelectric Interactions in Ferromagnetic_Piezoelectric Layered Structures. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 32507.
6. Stognij A.I., Serokurova A.I., Ketsko V.A. Monolitnye sloi ferromagnetika na podlozhkah p'ezojelektrikov (Monolithic ferromagnetic layers on piezoelectric substrates) LAP LAMBERT Academic PuЬlishing, 2019, 182 p. (In Russian)
7. Poddubnaya N.N., Laletin V.M., Stognij A.I., Novitskii N.N. Dependence of Magnetoelectric Effect in Layered Lead Zirconate_Titanate/Nickel Heterostructures on the Interface Type. *Funct. Mater.* 2010; 17(3): 329-334.
8. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. Fabrication of a PlaneParallel Interface in $Ni/PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

Н.В. Тарасенко[1)], С.Т. Пашаян[2)], А.В. Буцень[1)], Е.А. Шустова[1)], Н.Н. Тарасенко[1)], В.М. Анищик[3)], В.В. Малютина-Бронская[4)]
[1)]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 20072 Минск, Беларусь, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by*
[2)]*Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак-2, 0203 Армения, stpashayan@gmail.com*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, anishchik@bsu.by*
[4)]*Центр светодиодных и оптоэлектронных технологий НАН Беларуси, Логойский тракт 20, 220090 Минск, Беларусь, malytina@oelt.basnet.by*

В работе обсуждаются результаты исследования электронных и оптических характеристик гетеростурктур на основе оксидов меди и цинка, полученных методом магнетронного осаждения. ZnO был использован в качестве полупроводника n-типа, а пленка оксида меди - в качестве полупроводника p-типа. Обсуждаются результаты исследования вольт-амперных характеристик структуры ITO/ZnO/Cu_2O(CuO)/Ag, снятые в темноте и в условиях солнечного освещения (100 мВт/см^2).

Ключевые слова: нанокристаллы оксида меди и цинка; двухслойный неорганический солнечный элемент; магнетронное напыление; вольт-амперные характеристики; спектр поглощения.

FORMATION AND STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF COPPER AND ZINC OXIDE THIN FILMS AND HETEROSTRUCTURES

N.V. Tarasenko[1)], S.T. Pashayan[2)], A.V. Butsen[1)], E.A. Shustova[1)], N.N. Tarasenka[1)], V.M. Anishchik[3)], V.V. Malyutina-Bronskaya[4)]
[1)]*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by*
[2)]*The Institute for Physical Research, National Academy of Sciences of Armenia, Ashtarak-2, 0203, Armenia, stpashayan@gmail.com*
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by*
[4)]*Center of LED and optoelectronics technologies, National Academy of Sciences of Belarus, 20 Logoyski tract, 220090 Minsk, Belarus, malytina@oelt.basnet.by*

In this paper the results of the optical and *i-V* characterization of the ZnO and ZnO/CuO films prepared by magnetron sputtering are discussed. The study of the surface morphology of the prepared films showed that their surface structure is nearly uniform with an average grain size below 50 nm. The absorption spectra of the ZnO films consist of a broad band in the UV region with an increase in the absorption near the bandgap (~ 370 nm). The bandgap for the obtained zinc oxide films was around ~ 3.3 eV, that is slightly lower than the value for the bulk material (Eg = 3.37 eV) possibly due to the formation of defects. The studies of the optical properties of two-layer films showed an increase in absorption in the region above 400 nm corresponding to the Cu_2O phase and absorption band at 600–700 nm attributable to CuO. The Tauc plots allowed estimating the bandgap values of the film to be 2.58 eV and 1.8 eV, corresponding well to direct bandgap Cu_2O and indirect gap CuO, respectively. These results indicate that the obtained films are biphasic, that was also proved by the results of Raman analysis that revealed the formation of mixed copper oxides phases with a predominance of the Cu_2O phase in the film formed using the described deposition and annealing procedure.

The *i-V* characteristics of the structures studied in the dark and sunlight illumination (100 mW/cm^2) conditions allowed to find the forward threshold voltage (V_{on}) of the n-ZnO/p-CuO heterojunction to be 2.0 V. The increase in current was observed under the illumination, while the direct and reverse switching indicates a photosensitive structure. Thus, the fabricated ZnO/CuO heterojunction can be used for fabrication of inexpensive diodes for photodetectors, solar cells and gas sensors.

Keywords: copper and zinc oxide nanocrystal; two-layer inorganic solar cell; magnetron sputtering; current-voltage characteristics; absorption spectrum.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется получению и исследованию полупроводниковых оксидных тонких пленок, что связано с широкими возможностями их практического применения, в частности для создания различного типа детекторов, фото- и оптоэлектронных устройств [1, 2] д. Среди них CuO и ZnO образуют важную пару для изготовления гетеропереходов для фотодетекторов и солнечных элементов. Оксиды меди существуют в двух кристаллических фазах, а именно оксид меди (I) (Cu_2O, куприт) и оксид меди (II) (CuO, тенорит). CuO имеет моноклинную структуру и ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) 1.2–1.9 эВ [3], в то время как Cu_2O имеет кубическую кристаллическую структуру и ширину запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ

[4]. Кроме того, оба оксида меди обладают высоким коэффициентом оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной области и являются сравнительно недорогими материалами.

Оксид цинка (ZnO) представляет собой прямозонный полупроводник n-типа с Ш33 около 3.37 эВ и большой энергией экситонной связи (около 60 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря перспективным свойствам оксидов цинка и меди, для достижения необходимых характеристик активно развиваются различные методы синтеза наноструктур и получения на их основе гетеропереходов ZnO-CuO. Наиболее перспективными являются наноструктурные материалы с новыми оптическими и электронными свойствами, проявляемыми вследствие поверхностных и квантоворазмерных эффектов [1, 2].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу пленок ZnO и CuO методом магнетронного распыления. Обсуждаются результаты исследований структурных, оптических и электрических свойств бинарных структур, полученных методом магнетронного осаждения пленок CuO и ZnO на ITO подложки.

Материалы и методы исследования

Исходные пленки оксидов меди и цинка были получены на предварительно очищенной стеклянной пластинке, покрытой пленкой оксида индия и олова (ITO). Напыление пленок производилось методом магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении 10^{-5} Па при рабочем токе 600 мА. При этом подложки находились на расстоянии 10 см от мишени при комнатной температуре. Пленки оксидов меди на поверхности образцов ZnO подвергались термическому отжигу при температуре 270 °C в течении 30 мин. Толщины нанесенных пленок ZnO и CuO составляли 100 и 200 нм, соответственно. В качестве верхнего контакта использовалась серебряная паста. Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA TS5130MM». Спектры оптического пропускания полученных пленок ZnO измерялись с помощью спектрофотометра Carry-500 (Varian, США). Вольт-амперные характеристики полученных пленок CuO/ZnO были получены с помощью электрометра Keithley 236 как в темновом режиме, так и при освещенности 100 мВт/см^2 от солнечного имитатора (Solar Light 16S-002).

Структура результирующего устройства (ITO/ZnO/CuO/Ag) с оксидом индия и олова (ITO), образующим анод, и осажденной проводящей пастой Ag, служащей в качестве катода, показана на рисунке 1а.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности полученных образцов ZnO и CuO приведена на рис. 1 б, в. Как видно, поверхность пленок достаточно однородная. На изображениях пленок ZnO и CuO, отожженных при 270 °C, обнаружены плотно упакованные структуры со средним размером зерна круглой формы, не превышающим 50 нм. Осажденные пленки практически не имеют отверстий и трещин. Эти изображения подтверждают получение плотно упакованных одно- и двухслойных наноструктурированных пленок.

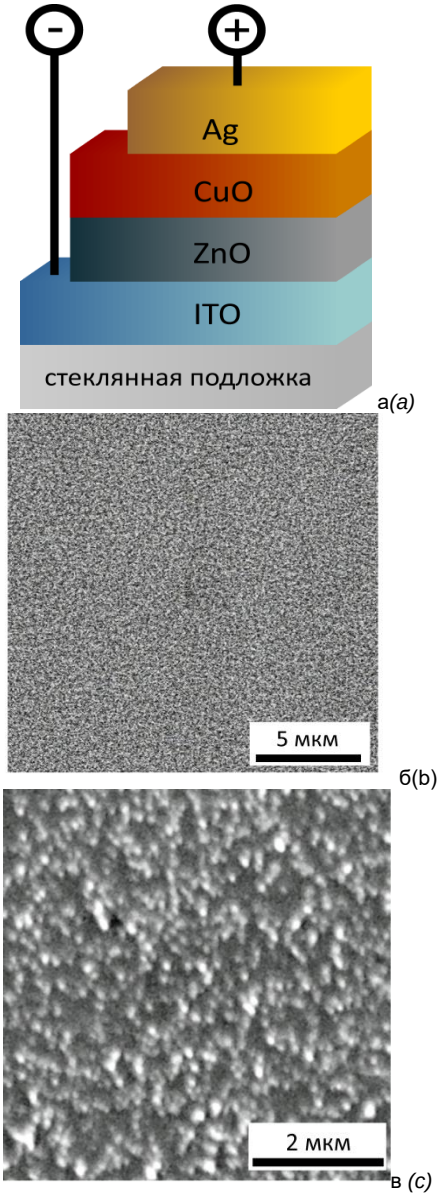


Рис. 1. а – структура устройства (ITO/ZnO/CuO/Ag); б – морфология поверхности пленок ZnO; в – морфология поверхности пленок CuO

Fig. 1. a – the structure of the device (ITO/ZnO/CuO/Ag); b – surface morphology of ZnO films; c – surface morphology of CuO films

Оптические свойства пленок изучались путем измерения их спектров поглощения и пропускания в УФ-видимой области. Спектр поглощения пленки ZnO имеет типичный для структур оксида цинка вид, и, как видно на рис. 2, состоит из широкой полосы в ультрафиолетовой области спектра с быстрым увеличением поглощения вблизи запрещенной зоны (на длине волны ~ 370 нм). Согласно теории межзонных оптических переходов в полупроводниках, зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $h\nu$ (для $h\nu > E_g$) выражается как: $(\alpha h\nu) = A\,(h\nu - E_g)^n$, где α - коэффициент поглощения, A - постоянная величина, а n равен 1/2 для

прямозонных и 2 для непрямозонных полупроводников. Поэтому спектр поглощения, представленный в координатах $(\alpha h\nu)^2$, $(h\nu)$, позволяет оценить ширину запрещенной зоны, как показано на рис. 2б. Коэффициент поглощения α оценивали по измеренной оптической плотности D и толщине поглощающего слоя l, используя соотношение $\alpha = D/0{,}43 \cdot l$. Прямая, пересекающая энергетическую ось при $(\alpha h\nu)^2 = 0$, дает энергию края поглощения, соответствующую E_g. Как видно из рис. 2б, ширина запрещенной зоны составляла ~ 3,3 эВ, что несколько ниже, чем табличное значение для объемного материала (E_g = 3,37 эВ). Это может быть вызвано образованием дефектных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости, например, из-за частичной нестехиометрии состава пленки.

Спектр поглощения двухслойной CuO/ZnO структуры обнаруживает поглощение, как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях, что подтверждает присутствие CuO и ZnO в двухслойной структуре. Спектр поглощения двухслойной пленки также указывает на увеличение ширины окна поглощения по сравнению с индивидуальными спектрами CuO и ZnO.

Исследования оптических свойств двухслойных пленок показали рост поглощения в области длин волн больших 400 нм. Зависимость квадрата оптического поглощения $(\alpha h\nu)^2$ от энергии в интервале 2.5 – 3.0 эВ близка к прямой линии (рис. 2), отсечка на оси энергии соответствует 2.58 эВ. Это свидетельствует об образовании оксида Cu_2O, который, согласно литературным данным [5], является прямозонным полупроводником с энергией запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ. Поглощение в области 600 - 700 нм соответствует фазе CuO. Зависимость квадратного корня оптического поглощения в интервале энергий 1.7 – 2.5 эВ близка к линейной (рис. 3). Отсечка на оси энергии соответствует 1.8 эВ, что попадает в диапазон значений энергии запрещенной зоны непрямозонного оксида меди CuO [5].

Таким образом, полученные пленки являются двухфазными, включающими оба оксида меди Cu_2O и CuO. Об этом также свидетельствуют рамановские спектры образцов (рис. 2в), из которых следует, что при описанных режимах осаждения и отжига формируются смешанные фазы оксидов меди с преобладанием фазы Cu_2O.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных структур, снятые в темноте и в условиях солнечного света (100 мВт/см^2) приведены на рис. 2 г. Как видно из рисунка, ВАХ имеют нелинейный диодный характер поведения.

Из *i-V* характеристик установлено, что прямое пороговое напряжение (напряжение включения) (V_{on}) изготовленного гетероперехода n-ZnO/p-CuO составляет 2,0 В. Как известно, значение напряжения включения в оксидах меди и цинка зависят от уровней Ферми. В структурах на основе CuO при наличии высокого содержания кислорода на интерфейсах p-n-перехода ожидается высокое напряжение включения.

Коэффициент неидеальности n ВАХ диода, определенный из зависимости ln(i) от V в интервале напряжений 0 – 0,2 В примерно составляет 6 и затем увеличивается в области напряжений до 5 В.

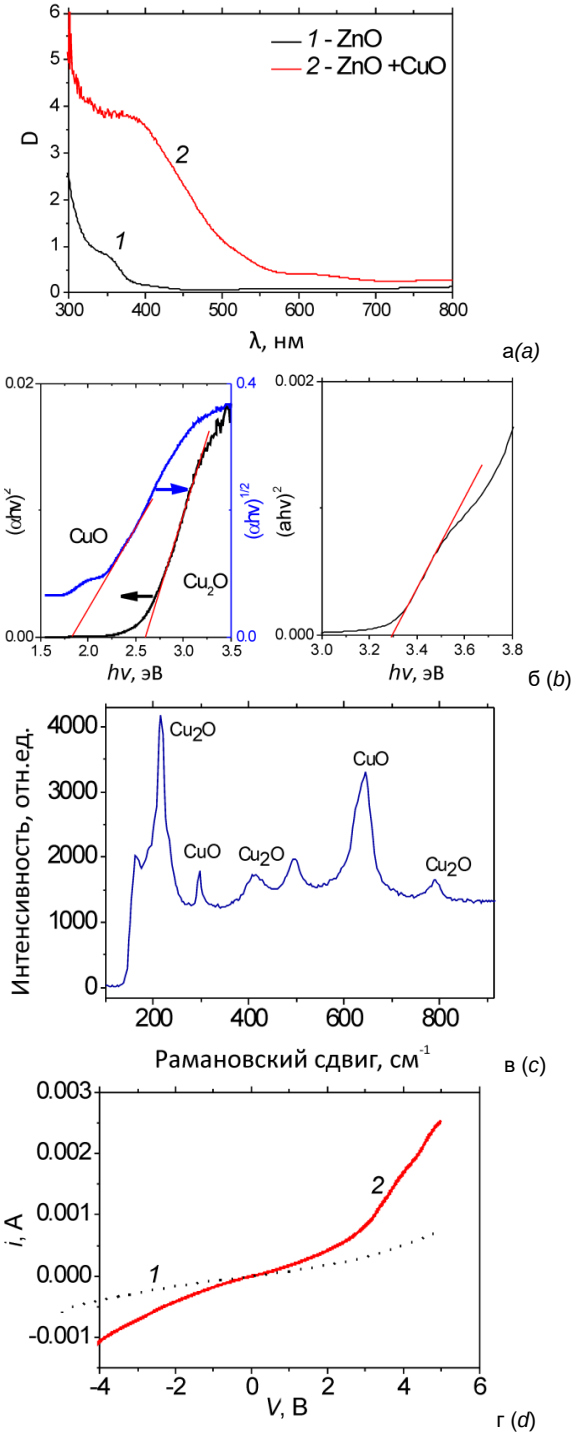


Рис. 2. а – Спектры поглощения пленки ZnO и двухслойной ZnO-CuO структуры, б – результаты определения ширины запрещенной зоны, в – рамановские спектры образцов и г – вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученной структуры

Fig. 2. a - Absorption spectra of the ZnO film and the two-layer ZnO-CuO structure, b – Results of optical band gaps determination, c – Raman spectra of the samples and d – current-voltage characteristics (IV) of the obtained structure

Высокие значения n совпадают с литературными данными [3] по характеристикам переходов n-ZnO/p-Cu_2O (CuO) и свидетельствуют о значительном вкладе процессов туннелирования через по-

верхностные состояния на границах между p-CuO и n-ZnO.

Увеличение тока, наблюдаемое при освещении двухслойной структуры при прямом и обратном включении, указывает на фоточувствительную природу структуры. Поглощение падающего света полупроводниковыми слоями вызывает последующую генерацию фотоносителей внутри системы путем возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, изготовленный гетеропереход из пленок ZnO и CuO может быть использован для изготовления недорогих диодов для фотоприемников, солнечных батарей и газовых датчиков.

Заключение

Методом магнетронного распыления синтезированы фоточувствительные структуры n-ZnO/p-Cu_2O(CuO) и исследованы их оптические, электрические и структурные характеристики. В настоящее время процедура двухслойной структуры не полностью оптимизирована, и требуется дальнейшая работа для адаптации различных компонентов устройства и этапов изготовления.

Морфология поверхности полученной гетероструктуры, нанесенной на подложку, покрытую слоем ITO, приведена на рис. 1 б, в. Как видно, поверхность пленок достаточно гладкая и однородная. На изображениях пленок ZnO и CuO, отожженных при 270 °C, обнаружены плотно упакованные структуры со средним размером зерна круглой формы, не превышающим 50 нм. Осажденные пленки практически не имеют отверстий и трещин. Эти изображения подтверждают получение плотно упакованных одно- и двухслойных наноструктурированных пленок.

Работа выполнялась при финансовой поддержке НАН Беларуси в рамках проекта «Конвергенция-2020-2.4.06» и частично Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект БРФФИ Ф18СРБГ– 004).

Библиографические ссылки / References

1. Cagataylcli K., Ozenbas M. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles *Electrochimica Acta* 2018; 263(10): 338-345.
2. Velusamy T., Liguori A. et.al. Ultra-small CuO nanoparticles with tailored energy-band diagram synthesized by a hybrid plasma-liquid process Plasma Processes and Polymers 2017; 14(7): 1-8.
3. Prabhu R.R. et al. Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique *Materials Science and Engineering* 2017; B(220): 82–90.
4. Yang C., Xiao F., Wang J., Su X., Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing *Journal of Colloid and Interface Science* 2014; (435): 34-42.
5. Yin M., Wu C.K., Lou Y., et al., Copper Oxide Nanocrystals Journal of the American Chemical Society 2005; 127(26): 9506–9511.

ДИФФУЗИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ III И V ГРУППЫ В ПЛЕНКАХ ОКСИДА КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ A_3B_5

И.Е. Тысченко
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,
пр. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия, tys@isp.nsc.ru

Изучены диффузия и взаимодействия атомов In и As и In и Sb, имплантированных в пленки оксида кремния, в зависимости от энергии и дозы ионов и температуры последующего отжига. С помощью резерфордовского обратного рассеяния, электронной микроскопии, энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии и комбинационного рассеяния света установлены основные закономерности пространственного распределения атомов и начальная стадия зарождения соединений InAs и InSb. Установлены условия, при которых атомы индия диффундируют не к поверхности SiO_2, а вглубь пленки, и их распределение коррелирует с распределением атомов As и Sb. Обнаружено, что глубокое проникновение атомов индия определяется концентрацией внедренного мышьяка. Особенности диффузии имплантированных атомов проанализированы с точки зрения их положения в матрице диоксида кремния в условиях генерации неравновесных дефектов при ионной имплантации и последующем отжиге. Установлено, что формирование нанокластеров соединений InAs и InSb происходит в условиях стабильности преципитатов As и Sb соответственно. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что зарождения фазы InAs и InSb происходит путем гомогенного образования преципитатов элементов V группы и последующей диффузии к ним атомов индия.

Ключевые слова: A_3B_5; оксид кремния; ионная имплантация; диффузия; синтез; нанокристаллы.

DIFFUSION AND INTERACTION OF THE ION-IMPLANTED III AND V GROUP ATOMS IN SILICON DIOXIDE FILMS UNDER CONDITIONS OF ION-BEAM SYNTHESIS OF THE A_3B_5 COMPOUNDS

Ida Tyschenko
A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
13 Lavrentjev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, tys@isp.nsc.ru

The diffusion and interaction of In and As, and In and Sb atoms ion-implanted in silicon dioxide films were investigated as a function of ion energy, ion dose and subsequent annealing temperature. In the case of In/As atoms, In^+ ions were implanted at energy of 50keV. The As^+ ion energy was 40, 80 or 135 keV. The used ion parameters provided As^+ ion projective range R_p^{As} equal to R_p^{In}, $2R_p^{In}$, and $3R_p^{In}$, respectively. After implantation, a number of the samples were covered with Si_3N_4 layer before annealing. In the case of In/Sb atoms, In^+ and Sb^+ ions were implanted at the same energy of 200 keV. After implantation, a Si film was transferred onto the ion-implanted SiO_2 layer. Rutherford backscattering spectrometry (RBS), cross-sectional electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy were used to obtaining the base objectives of the atom redistribution and of the InAs and InSb compound nucleation. The conditions which provide the diffusion of In atoms towards arsenic atoms were established. It was obtained that the deep penetration of indium depends on the implanted As atom concentration in the SiO_2 layer. The ion-implanted atom diffusion was discussed in frames of their chemical states in silicon dioxide network under conditions of nonequilibrium defect generation and subsequent annealing. It was observed that the formation of InAs and InSb compound nanoclusters occurs under conditions of the As and Sb precipitate stability. From the obtained results, it was concluded that the InAs and InSb phase formation occurs as a result of the homogenous nucleation of the V group precipitates followed by diffusion indium atoms to the precipitates.

Keywords: A_3B_5; silicon dioxide; ion implantation; diffusion; synthesis; nanocrystals.

Введение

Кремниевая технология, базирующаяся на интеграции комплементарных транзисторов металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), достигла физического предела в увеличении плотности элементов интегральных схем (ИС). Один из путей решения проблемы увеличения быстродействия ИС видится в создании гибридных интегральных схем, объединяющих элементы с разными функциональными свойствами на единой кремниевой платформе. Реализация таких гибридных подложек требует создания новых многофункциональных материалов, обладающих соответствующими электронными, фотонными, спиновыми свойствами и совместимых с имеющейся кремниевой технологией. В качестве таких материалов рассматриваются низкоразмерные кристаллы соединений A_3B_5, внедренные в подложки на основе кремния [1, 2]. Из всех соединений A_3B_5 наиболее уникальными свойствами обладают соединения InSb и InAs. Однако, ввиду большого рассогласования постоянных решетки этих соединений с решеткой кремния, формирование этих соединений на кремнии ростовыми методами практически невозможно. Универсальным методом создания гетероструктур на основе кремния является метод ионно-лучевого синтеза, в основе которого лежат стандартные операции кремниевой технологии; ионная имплантация и отжиг.

В литературе основное внимание было уделено изучению процессов ионно-лучевого синтеза соединений A_3B_5 в кремнии [1, 3]. В оксиде кремния

коэффициенты диффузии элементов III и V группы сильно различаются. Это обусловлено их химическим состоянием в матрице SiO_2. В частности, атомы In, Ga и Tl, находясь в положении замещения кремния, малоподвижны, а в положении тетраэдрического междоузлия обладают высоким коэффициентом диффузии. Подвижность атомов V группы также зависит от того, замещают они в узле атом кремния или атом кислорода. В первом случае они обладают достаточно высокой диффузионной способностью, а в состоянии дефицита кислорода образуют комплексы с кремнием типа кислородных вакансий и в этом случае они практически неподвижны. Различия в коэффициентах диффузии могут быть основным лимитирующим фактором образования зародыша фазы соединения A_3B_5 в оксиде кремния.

В данном докладе рассмотрены основные закономерности пространственного распределения атомов In и As, In и Sb и зарождения фаз InAs и InSb в пленках SiO_2 в зависимости от температуры последующего отжига. На основе полученных результатов делается вывод о механизме зарождения указанных соединений.

Методика эксперимента

Пленки SiO_2 толщиной ~280 нм, выращенные термически на подложках монокристаллического Si с ориентацией (100), были имплантированы сначала ионами As^+ с энергией 40, 80 или 135 кэВ соответствующей дозой 6×10^{15}, 9×10^{15} или 1×10^{16} $см^{-2}$, затем ионами In^+ с энергией 50 кэВ дозой 4×10^{15} $см^{-2}$. При этом средние проецированные пробеги ионов As^+ (R_p^{As}) и In^+ (R_p^{In}) соотносились как $R_p^{As}\approx R_p^{In}$, $R_p^{As}\approx 2R_p^{In}$ и $R_p^{As}\approx 3R_p^{In}$ соответственно. В каждом случае концентрация внедренных атомов в максимуме распределения, согласно предварительным расчетам по программе SRIM, составляла около 1.5 ат.%. После имплантации проводился отжиг при температуре 800 - 1100 °C в течение 30 минут в потоке паров азота. В ряде экспериментов перед отжигом на поверхность пленки SiO_2 плазмохимическим методом осаждалась пленка Si_3N_4. Анализ распределения атомов In и As проводился методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР), а также методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и электронной микроскопии. Оптические свойства образцов изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные данные анализируются в комплексе с результатами, полученными по пространственному распределению атомов In и Sb [4,5].

Результаты и их обсуждение

Исследование профилей атомов As и In, имплантированных одновременно в пленки SiO_2 с энергиями, при которых $R_p^{As}\approx R_p^{In}$ до и после отжига при температурах T=700-1100 °C, показало, что начиная уже с T=700 °C, максимумы распределения и As, и In начинают смещаться вглубь пленки SiO_2. Однако заметной диффузия As становится лишь при температуре 1000 °C, в то время как индий начинает перераспределяться уже при T = 800 °C. При этом диффузия In вглубь происходит лишь до температуры 900 °C, а при более высоких T In снова начинает смещаться в сторону поверхности

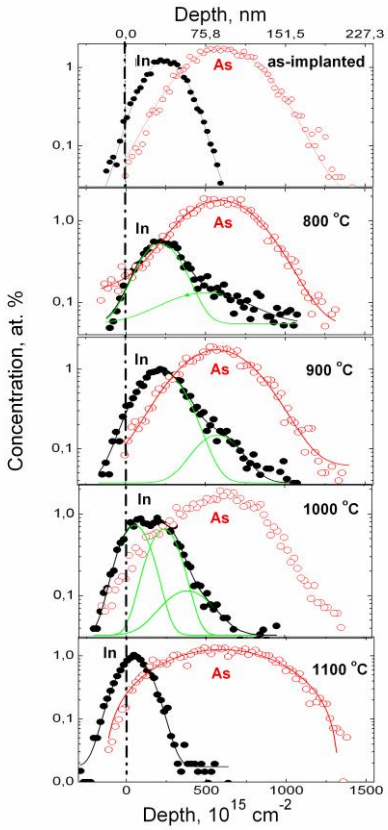


Рис. 1. Профили атомов As и In, полученные в результате обработки спектров РОР пленок SiO_2, имплантированных ионами As^+ (135 кэВ) и In^+ (50 кэВ), до и после отжига при температурах 800-1100 °C

Fig. 1. The As and In atom profiles produced from the RBS spectra of SiO_2 films implanted with As^+ (135 keV) and In^+ (50 keV) ions before and after annealing at a temperature of 800-1100 °C

SiO_2. В этом случае распределение атомов может быть описано суммой двух гауссиан, максимум одной из которых соответствует максимуму упругих потерь, а второй смещается с ростом T. Это указывает на то, что индий в оксиде кремния присутствует в двух различных состояниях, в которых он обладает различной диффузионной способностью.

С целью изучения механизма диффузии атомов In и As, а также процессов их взаимодействия, были изучены их профили распределения при отжиге в зависимости от энергии ионов As^+. Было установлено, что с ростом энергии ионов As^+ глубина диффузии мышьяка при температурах 700-900 °C также растет. На рисунке 1 представлены профили распределения атомов In и As, рассчитанные из соответствующих спектров РОР, для случая, когда $R_p^{As}\approx 3R_p^{In}$. Как видно из рисунка, после отжига при температурах 800 и 900 °C пространственное распределение атомов As сохраняет форму распределения Гаусса, а положение максимума распределения и величина полуширины на полувысоте профиля остаются практически неизменными. В распределении атомов In после отжига при T=800 и

900 °C часть имплантированных атомов перераспределяется из области средних пробегов в глубь пленки SiO_2. Разложение экспериментально измеренных профилей на составляющие пики распределения Гаусса показывает, что экспериментально наблюдаемые распределения индия становятся бимодальным и хорошо описывается суперпозицией двух профилей в форме распределения Гаусса с максимумами на глубинах, равных R_p^{In} и R_p^{As}. Отжиг при температуре 1000 °C приводил к тому, что в пространственном распределении мышьяка появлялется небольшая асимметрия в области меньших глубин, а основной максимум распределения остается на глубине средних пробегов ионов As^+. Профиль атомов In вновь смещается в сторону поверхности SiO_2 и имеет 2 максимума: на глубине средних пробегов ионов In^+ и на поверхности SiO_2. Увеличение температуры отжига до 1100 °C приводит к диффузионному уширению профиля мышьяка в 2 раза. Распределение атомов In теперь становится одномодальным и имеет максимум на поверхности SiO_2. Увеличение дозы ионов мышьяка приводит к тому, что при отжиге атомы индия полностью смещаются к R_p^{As}. Итак, полученные результаты показывают, что наряду с реальной поверхностью SiO_2 атомы мышьяка являются стоками для атомов индия. Тот факт, что наибольший эффект достигается при температурах, когда не происходит заметного перераспределения As из области имплантации, а также усиление эффекта при увеличении концентрации As, указывает на то, что стоками для атомов In являются преципитаты As.

С целью установления природы глубокого проникновения индия и формирования концентрационных пиков на глубине R_p^{As}, была изучена структура и карта распределения In и As методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ЭДС. Из сопоставление СЭМ изображения (рис. 2a и рис. 2d) и карт распределения мышьяка (рис. 2b и рис. 2c) и индия (рис. 2e и рис. 2f) видно, что после отжига при T=900 °C часть имплантированного мышьяка находится в области средних пробегов в виде скоплений. Атомы индия при этом в основном сосредоточены вблизи области средних пробегов их ионов в дисперсном состоянии. Увеличение температуры отжига до 1100 °C приводит к резкому уменьшению концентрации атомов и In, и As в области имплантации. Плотность нанокластеров As в пленке SiO_2 также резко падает, а на поверхности пленки SiO_2 формируются нанокластеры In.

Полученные результаты показывают, что стоками для атомов индия в диоксиде кремния, наряду с реальной поверхностью, являются нанокластеры мышьяка. Они же являются и центрами зарождения фазы InAs. Эти данные коррелируют с результатами, полученными по зарождению фазы InSb как в захороненных слоях SiO_2, так и на границе раздела Si/SiO_2 [4,5].

Автор выражает благодарность Д.И. Тетельбауму, А.Н. Михайлову, В.П. Попову за сотрудничество и полезные дискуссии, А.Г. Черкову за помощь при исследовании методом электронной микроскопии, М. Фельскову за проведение РОР измерений.

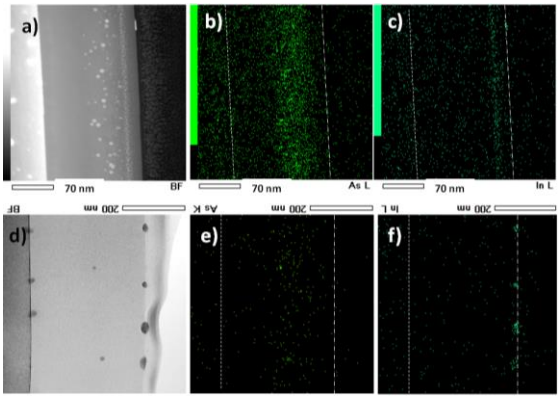


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения в режиме сканирования (a, d) и карты распределения мышьяка (b, e) и индия (c, f) на поперечном срезе образов, облученных ионами In^+ (50 кэВ) и As^+ (135 кэВ) после отжига при T, °C: (a, b, c) 900 и (d, e, f) 1100 °C.

Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a,d) and map of distribution of arsenic (b, e) and indium (c, f) from the cross-sectional samples implanted with In^+ (50 keV) and As^+ (135 keV) ions after annealing at the temperature of (a, b, c) 900 and (d, e, f) 1100 °C.

Заключение

Изучено пространственное распределение атомов In и As и In и Sb, имплантированных в пленки оксида кремния, в зависимости от энергии и дозы ионов и температуры последующего отжига. Установлены условия, при которых атомы индия диффундируют к атомам As и Sb. Обнаружено, что эффект зависит от концентрации атомов V группы. На основе полученных результатов сделан вывод о двухстадийном зарождении фаз InAs и InSb путем гомогенного образования преципитатов As или Sb и последующей диффузии к ним атомов In.

Библиографические ссылки / References

1. Prucnal S., Turek Drozdziel A., K. Pyszniak M., Zhou S.Q., A. Kanjilal, et.al. Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing. *Applied Physics B* 2010; 101(10): 315-319.
2. Takei K., Kapadia R., Fang H., Plis E., Krishna S., Javey A. High quality interfaces of InAs-on-insulator field-effect transistors with ZrO2 gate dielectrics. *Applied Physics Letters* 2013; 102(15): 153513-4.
3. Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Wesch W., Wendler E., Zuk J., et. al. Ion-beam synthesis and characterization of narrow-gap A_3B_5 nanocrystals in Si: Effect of implantation and annealing regimes. *Materials Science and Engineering B* 2013; 178(18): 1169-1177.
4. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Endotaxial growth of InSb nanocrystals at the bonding interface of the In^+ and Sb^+ ion implanted SOI structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Researches B* 2009; 267(1-4): 1360-1363.
5. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Ion Beam Synthesis of InSb Nanocrystals in the Buried SiO_2 Layer of a Silicon on Insulator Structure. *Semiconductors* 2004; 48(9): 1228-1233.

НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ХОЛЛА-ПЕТЧА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Г.Д. Чирадзе

Государственный университет им. Ак. Церетели, департамент физики, ул. Царицы Тамар 59, 4600 Кутаиси, Грузия, gogichiradze@yahoo.com

В эффекте Холла-Петча участок уменьшения твердости и предела текучести считается аномальными и пока не имеет объяснения. В данной работе предложен качественный механизм объяснения этой "аномалии", основанний на концепции передвижении атомов, согласно которой для изменения местоположения атомов (молекул) в конденсированных средах необходимо такое изменение квантовых состояний электронов участвующих в межатомных связях, которое уменьшают энергию химической связи. Известно, что в конденсированных средах электроны могут находится в двух квантовых состояниях: находясь в одном они усиливают химическую связь – связывающее состояние, а во втором они ослабляют ее – антисвязывающее состояние, и этим состояниям соответствуют связывающие и антисвязывающие зоны. При переходе электрона из связывающей зоны в антисвязывающюю зону, образуется антисвязывающие квазичастици (АКЧ) – электрон в антисвязывающей зоне и разорванная связь (дырка) в связываюшей зоне. Они уменьшают химическую связь всех тех атомов, около которых они появляются при своем тепловом движении. Чем больше концентрация АКЧ, больше ослабление химических связей и соответственно вероятность передвижения атома. В случае наночастиц начиная с определенных их размеров, АКЧ при своем движении достигая поверхность наночастицы, преимущественно отражаются от них и остаются в объеме наночастицы, повышая реальную концентрацию АКЧ, в отличии от расчетной в компактном твердом теле того же объема, откуда АКЧ могут свободно перейти в соседнюю область. С уменьшением размеров наночастиц растет реальная концентрация АКЧ и соответственно уменьшается твердость и предел текучести.

Ключевые слова: закон Холла-Петча; антисвязывающие квазичастицы; наночастицы; твердое тело; микротведость.

VIOLATION OF HALL-PETCH LAW IN NANOCRYSTALLINE MATERIALS

Giorgi Chiradze

Akakia Tsereteli State University, Kutaisi, 59 Tsaritsi Tamar Str., 4600 Kutaisi, Georgia gogichiradze@yahoo.com

In the Hall-Patch and yield stress plot to reduce the hardness is considered to be abnormal and does not yet have an explanation. In this paper, we propose a new qualitative mechanism to explain this "anomaly" is based on a new concept of moving atoms, according to which to change the location of atoms (molecules) in condensed matter is necessary to change the quantum states of electrons involved in the interatomic bonds, which reduces the energy of chemical bonds. It is known that the electrons in condensed matter can be in two quantum states: while they reinforce one bond - connecting state and in the second they weaken it - anti bonding, and these states correspond to the bonding and antibonding zone. In the transition of an electron from the bonding zone in the antibonding zone formed anti bonding quasiparticles (ABQPs) - electron in the antibonding zone and broken communication (hole) in bonding zone. They reduce the bonding of all the atoms, around which they appear with their thermal motion. The greater the concentration of ABQPs, more weakening of chemical bonds and thus the probability of movement of the atom. In the case of nanoparticles starting with a certain size, ABQPs in its motion reaching the surface of the nanoparticles, mainly reflected from them and remain in the volume of the nanoparticles, increasing the real concentration of ABQPs, in contrast to the calculated in a compact solid body of the same volume, where ABQPs can freely move in a neighborhood region. With decreasing size of nanoparticles increases the real concentration of ABQPs and thus decreases the hardness and yield strength.

Keywords*:* Hall-Petch Act; Anti-binding quasi-pastiches; nanoparticles; solid state; Microhardnes.

Введение

Как правило, уменьшение размеров зерен до нанометровых значений вызывает в материалах возрастание значений микротвердости (МТ) и предела текучести в 4-5 раза. Эта тенденция в случае МТ описывается эмпирическим соотношением Холла-Петча (Х-П): $H=H_0 + KL^{-1/2}$, где: Н-твердость наноматериала, H_0 - твердость вещества, К-индивидуальная константа для каждого материала, т.н. коэффициент Холла-Петча, L-средний размер наночастиц [1, 2]. Для множества исследованных наноматериалов соотношение Холла-Петча выполняется до определенного значения нанозерна, а для более меньших значений зерен наблюдается обратный эффект: значения твердости уменьшаются с уменьшением размеров зерен. Последнее называется «анти Х-П» (рис. 1). Также привлекает внимание тот факт, что в случае хрупких веществ (оксиды, нитриды, карбиды, интерметаллиды) при изменении размера зерен значение твердости мало изменяется [3, 4].

Возрастание значений микротвердости при уменьшении размеров зерен до наноразмерного, как правило, объясняют уменьшением числа дислокаций в частицах с уменьшением их размеров, что подтверждается рентгеновскими и электронно-микроскопическими исследованиями [1, 2]. Считается, что из-за того, что в области «анти Х-П» не наблюдается дислокационная активность, поэтому деформация вызвана другими механизмами. Известно множество попыток объяснения этого эффекта [1, 2]. Согласно существующим представлениям, участок уменьшения твердости считается аномальным и пока не имеет объяснения.

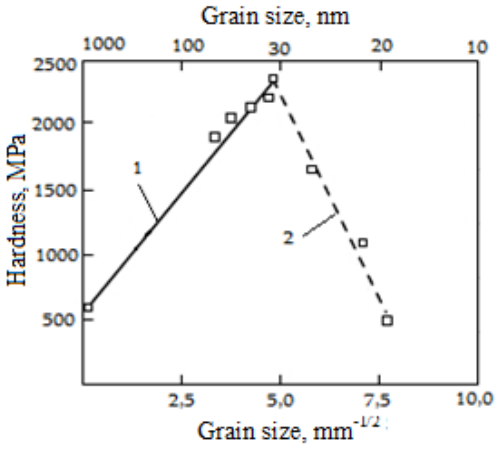


Рис. 1. Типичная зависимость твердости наноматериала от размеров составляющих наночастиц:
1- область, подчиняющаяся закону Холла-Петча;
2- аномальная область («анти Х-П») [3, 4]

Fig. 1. Typical dependence of nanomaterial hardness on the size of nanoparticles: 1 - the area obeying the law of Hall-Petch; 2- anomalous region ("anti-HP") [3, 4]

Результаты и их обсуждение

В данной работе предложен новый качественный механизм «анти Х - П» явления, основанный на новой концепции передвижения атомов, который изложен в молекулярно-потенциальной теории [5, 6]. Согласно этой теории, для изменения местоположения атомов (молекул) в конденсированных средах необходимо такое изменение квантовых состояний электронов, участвующих в межатомных связях, которое уменьшает энергию химической связи. Известно, что в конденсированных средах электроны могут находиться в двух квантовых состояниях: находясь в одном, они усиливают химическую связь – связывающее состояние, а во втором они ослабляют химическую связь – антисвязывающее, и этим состояниям соответствуют связывающие и антисвязывающие зоны [7]. В полупроводниках связывающей зоне соответствует валентная зона, а антисвязывающей зоне – зона проводимости. В металлах эти зоны могут быть перекрыты (рис. 2).

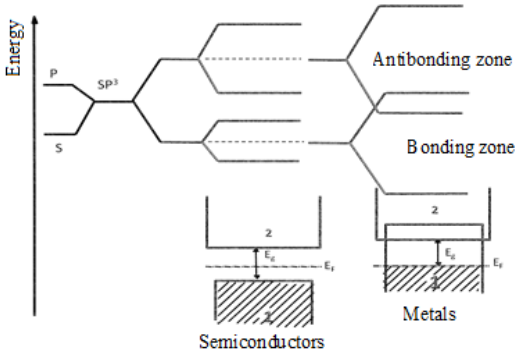


Рис. 2. Образование гибридизированных орбиталей при сближении атомов, E_g – ширина запрещенной или псевдозапрещенной зоны

Fig. 2. Formation of hybridized orbitals when atoms approach each other, Eg is the width of the forbidden or pseudo-forbidden zone

При переходе электрона из связывающей зоны в антисвязывающую зону образуются антисвязывающие квазичастицы (АКЧ) – электрон в антисвязывающей зоне и разорванная связь (дырка) в связывающей зоне. Они уменьшают химическую связь всех тех атомов, около которых они появляются при своем тепловом движении [6]. Исходя из зонной структуры металлов, в металлах ослабление силы межатомных связей происходит и тогда, когда электрон переходит из низкоэнергетических уровней данной зоны в более высокоэнергетические уровни, но химическая связь ослабляется более, когда электрон переходит из связывающей зоны в антисвязывающую зону. Эти переходы могут осуществляться разными воздействиями. Например, давлением, светом, инжекцией электронов, температурой и др. (рис. 3). Чем больше будет таких переходов, тем сильнее ослабляются химические связи и, соответственно, большим будет вероятность передвижения атомов [5, 6]. Определяющая роль АКЧ во всяком деформационном процессе подтверждается существованием фотомеханического, электромеханического, термомеханического и магнитомеханического эффектов (уменьшение микротвердости в процессе данных воздействий). Во всех этих эффектах образуются АКЧ под воздействием соответственно: освещения [8], электрического поля [9], температуры [10] и магнитного поля [11], которые размягчают материал. Вышеприведенный потенциальный механизм передвижения атомов является справедливым и для наночастиц [12, 13, 14].

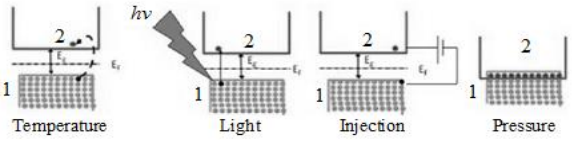


Рис. 3. Разные способы образования АКЧ:
1- связывающая зона, 2- антисвязывающая зона

Fig. 3. Different ways of forming antibonding quasiparticles:
1- binding zone, 2- anti-binding zone

Как известно, изменение значения микротвердости определяется возможностью передвижения атомов. Чем легче передвижение атомов, тем меньше значение микротвердости. А передвижение атомов определяется присутствием (нахождением) около них АКЧ. Чем больше концентрация АКЧ, тем больше возможность передвижения атомов и тем меньше значение твердости. Это подтверждается увеличением величины фотомеханического эффекта - уменьшение микротвердости в полупроводниках и металлах в результате возрастания в них концентрации АКЧ в случае воздействия света [8, 14], например, (рис. 4).

В случае наночастиц, начиная с их определенных размеров, АКЧ при своем движении, достигая поверхность наночастицы, преимущественно отражаются от них и остаются в объеме наночастицы, повышая концентрацию АКЧ, в отличие от компактного твердого тела того же объема, откуда АКЧ могут свободно перейти в соседнюю область (рис. 5). Это можно описать эффективной концентрацией АКЧ, которая больше по сравнению с расчетной,

поскольку АКЧ больше окажется около атомов в наночастице, по сравнению с компактным твердым телом (в течение одного периода колебания атома). Поэтому АКЧ более часто окажется около атомов, находящихся в наночастицах, чем в компактном твердом теле [12], что является причиной возрастания вероятности ослабления их химических связей. Таким образом, с уменьшением размеров наночастиц, возрастает эффективная концентрация АКЧ, больше ослабляются химические связи, растет вероятность передвижения атома и, соответственно, уменьшается твердость.

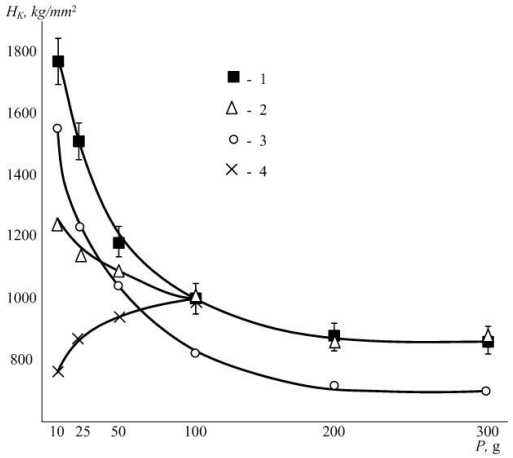


Рис. 4. Зависимость микротвердости Si от величины приложенной на индентор нагрузки:
1- в темноте; 2- при освещении лазером ($h\nu > \Delta E_g$), когда концентрация АКЧ создается только в поверхостном слое; 3- при освещении белым светом, проходящим через фильтр Si ($h\nu < \Delta E_g$), когда АКЧ создается во всем объеме; 4- при освещении лазером высокой интенсивности, т.е. при большой концентрации АКЧ, значение твердости на поверхности меньше, чем в объеме

Fig. 4. Dependence of Si microhardness on the load applied to the indenter: 1- in the dark; 2- when illuminated with a laser ($h\nu > \Delta Eg$), when the concentration of the frequency response is created only in the turn-away layer; 3- when illuminated with white light passing through a Si filter ($h\nu < \Delta Eg$), when the quasiparticles is generated in the whole volume; 4- when illuminated with a high-intensity laser, i.e. with a high concentration of quasiparticles, the value of the hardness on the surface is less than in volume

Теми же рассуждениями объясняется в наноматериалах экспериментально установленный аномальный ход зависимости предела текучести от размера наночастиц. С уменьшением размеров наночастиц предел текучести сначала увеличивается аналогично закону Х-П: $\delta_T = \delta_O + KL^{-1/2}$ (δ_T - предел текучести, а δ_O – внутреннее напряжение, которое препятствует пластическому сдвигу в материале), а потом уменьшается [1, 2]. Изменение предела текучести связано с возможностью изменения местоположения атома при данной температуре. Чем больше эта возможность, тем ниже предел текучести. Начиная с определенных размеров наночастиц, с уменьшением их размеров возрастает эффективная концентрация АКЧ, следовательно, растет вероятность изменения местоположения атома.

Также концентрацией АКЧ объясняется в нанозернах тот факт, что в случае хрупких материалов

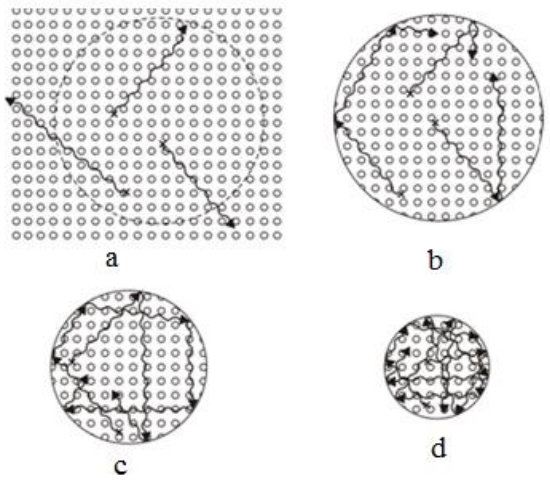


Рис. 5. Возрастание концентрации АКЧ с уменьшением размера наночастиц при неизменной температуре:
a) траектория трех АКЧ в области, равном размеру наночастицы в компактном твердом теле: двое из них уходят из области;
b) в связи с отражением от границы поверхности наночастицы траектория трех АКЧ находится в ней, и они окажутся около большего количества атомов, чем в случае компактного твердого тела;
c), d) с уменьшением размеров наночастиц те же три АКЧ окажутся около большего количества атомов

Fig. 5. Increasing the concentration of quasiparticles with a decrease in the size of nanoparticles at a constant temperature: a) the trajectory of three quasiparticles in the region equal to the size of the nanoparticles in a compact solid: two of them leave the field;
b) in connection with the reflection from the surface of the nanoparticle surface, the trajectory of three quasiparticles is in it, and they will be around more atoms than in the case of a compact solid;
c), d) with a decrease in the size of nanoparticles, the same three quasiparticles will be around a larger number of atoms

(оксиды, нитриды, карбиды, интерметаллиды и т.д.), которые имеют широкие запрещенные и псевдозапрещенные зоны, при изменении размеров зерен вещества значение твердости мало изменяется [1, 2].

Показано [6, 14], что в полупроводниках и металлах ширина запрещенных и псевдозапрещенных зон коррелирует с температурой плавления. Исходя из этого, чем больше псевдозапрещенная щель, тем меньше при данной температуре концентрация АКЧ. В наночастицах чем меньше расчетная концентрация, тем меньше и эффективная концентрация, поэтому размеры частиц веществ, имеющих высокие значения температур плавления, должны быть более мелкими, чтобы с помощью многих отражений эффективная концентрация достигла величины для соответственного значения. Из рис. 6 видно, что аномалия для $NiZr_2$ начинается при сравнительно меньших размерах наночастиц, чем Fe-Mo-Si-B, температура плавления которого меньше, чем $NiZr_2$.

В наночастицах зависимость (уменьшение) твердости от температуры сильнее, чем в компактных твердых телах [1, 15, 16]. Это объясняется новым подходом, конкретно, тем, что с ростом температуры возрастание скорости АКЧ в наночастицах увеличивает частоту отражения их от поверхности

и, как следствие, увеличивается эффективная концентрация. Возрастание последнего уменьшает энергетическую щель (энергетическое расстояние между связывающими и антисвязывающими зонами). Уменьшение энергетического расстояния снижает энергию, нужную для преодоления потенциального барьера, которая требуется для перехода электронов со связывающих на антисвязывающие уровни. Это увеличивает расчетную концентрацию АКЧ так, что при данной температуре в наночастице расчетная концентрация АКЧ больше, чем в компактном твердом теле, что наряду с существованием в наночастице эффективной концентрации при росте температуры обусловливает более резкое снижение твердости, чем в компактном твердом теле.

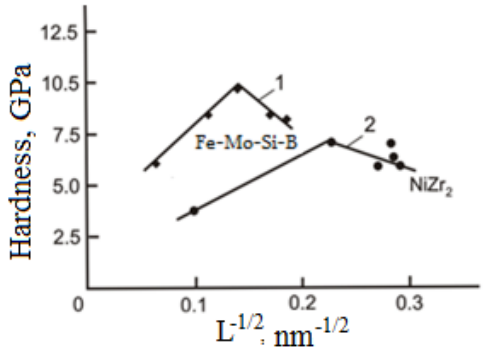


Рис. 6. Зависимость твердости наноматериалов, имевших разные температуры плавления, от размеров соответствующих их наночастицам, $T_{пл}^1 < T_{пл}^2$ [1]

Fig. 6. Dependence of the hardness of nanomaterials with different melting points on the sizes of the nanoparticles corresponding to them, $T_{m1} < T_{m2}$ [1]

Заключение

В данной работе предложен новый механизм зависимости текучести и твердости от размера наночастиц в наноматериалах, основанный на новой концепции передвижения атома. Надеемся, что специалисты заинтересуются предлагаемым качественно новым механизмом и примут активное участие в формировании количественной стороны.

Библиографические ссылки

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. *ФММ* 2000; 89-91.
2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур. *Успехи физических наук* 2009; 179(4): 337-358.
3. Koch C.C., et al. *MRS Bull.* 1999; 24(2): 54.
4. Morris M.A., Leboeuf M. *Mater. Sci. Eng. A* 1997; (1): 224.
5. Герасимов А.Б. Основы низкотемпературной технологии создания полупроводниковых приборов. Тбилиси: Изд.во ТГУ, 2005.
6. Gerasimov B., Principles of the molecular-potential theory. 2nd International Conference “Nanotechnologies” Nano- 2012, Tbilisi, Georgia, September 19–21, 2012, p. 160.
7. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. Москва: Мир, 1983.
8. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. *ФТП* 2001; 35(1): 70.
9. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. Физическая природа электромеханического эффекта. Сборник научных трудов 1998; (3): 24-27.
10. Gerasimov A., Chiradze G., Kutivadze N., Bibilashvili A., Bokhochadze Z., Physical Nature of Thermomechanical Effect - Proceedings of Tbilisi University, physics, 1999, 333(34): 79-85.
11. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Ratiani T.K. On the Mechanism of the Magnetomechanic Effect. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences 2003; 168(2): 242.
12. Герасимов А.Б., Основы нанотехнологии, Тбилиси, 2009.
13. Gerasimov A.B., Physical nature of size-dependence of nano-particles properties. *Nano Studies* 2010; (1): 47-94 .
14. Герасимов А.Б., Кутелия Э.Р., Чирадзе Г.Д., Бохочадзе З.Г., Кимеридзе Д.А., Ратиани Т.К. Влияние света на микротвердость металлов. *Физика и химия обработки материалов* 2003; (4): 5.
15. Guermazi M., Hofler H. J., Hahn H. Averback R.S., Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline TiO_2. *J. Amer. Cer. Soc.* 1991; 74: 2672-2674.
16. Huang Z., Gu L.Y., Weertman J.R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline Cu in low-temperature range. *Scripta. Mater.* 1997; 37: 1071-1075.

References

1. Andriyevskiy R.A., Glezer A.M. *FMM* 2000; 89-91. (In Russian).
2. Andriyevskiy R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur [The strength of nanostructures.]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* 2009; 179(4): 337-358. (In Russian).
3. Koch C.C., et al. *MRS Bull.* 1999; 24(2): 54.
4. Morris M.A., Leboeuf M. *Mater. Sci. Eng. A* 1997; (1): 224.
5. Gerasimov A.B. Osnovy nizkotemperaturnoy tekhnologii sozdaniya poluprovodnikovykh priborov [Fundamentals of low-temperature technology for creating semiconductor devices.]. Tbilisi: Izd-vo TGU, 2005. (In Russian).
6. Gerasimov B., Principles of the molecular-potential theory. 2nd International Conference “Nanotechnologies” Nano- 2012, Tbilisi, Georgia, September 19–21, 2012, p. 160.
7. Kharrison U. Elektronnaya struktura i svoystva tverdykh tel: Fizika khimicheskoy svyazi [Electronic structure and properties of solids: Physics of chemical bonding]. Moscow: Mir, 1983. (In Russian).
8. Gerasimov AB, Chiradze GD, Kutivadze N.G. *FTP* 2001; 35 (1): 70. (In Russian).
9. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Kutivadze N.G. Fizicheskaya priroda elektromekhanicheskogo effekta [The physical nature of the electromechanical effect]. Sbornik nauchnykh trudov 1998; (3): 24-27. (In Russian).
10. Gerasimov A., Chiradze G., Kutivadze N., Bibilashvili A., Bokhochadze Z., Physical Nature of Thermomechanical Effect - Proceedings of Tbilisi University, physics, 1999, 333(34): 79-85.
11. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Ratiani T.K. On the Mechanism of the Magnetomechanic Effect. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences 2003; 168(2): 242.
12. Gerasimov A.B., Osnovy nanotekhnologii [Fundamentals of Nanotechnology], Tbilisi, 2009. (In Russian).
13. Gerasimov A.B., Physical nature of size-dependence of nanoparticles properties. *Nano Studies* 2010; (1): 47-94 .
14. Gerasimov A.B., Kuteliya E.R., Chiradze G.D., Bokhochadze Z.G., Kimeridze D.A., Ratiani T.K. Vliyaniye sveta na mikrotverdost' metallov [Effect of light on the microhardness of metals.]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2003; (4): 5. (In Russian).
15. Guermazi M., Hofler H. J., Hahn H. Averback R.S., Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline TiO_2. *J. Amer. Cer. Soc.* 1991; 74: 2672-2674.
16. Huang Z., Gu L.Y., Weertman J.R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline Cu in low-temperature range. *Scripta. Mater.* 1997; 37: 1071-1075.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO + 0.9% Sc_2O_3

А.Н. Чумаков[1)], А.А. Шевченок[2)], Л.В. Баран[3)], А.Г. Кароза[1)],
В.В. Малютина-Бронская[4)], Т.Ф. Райченок[1)], Н.А. Босак[1)], А.А. Иванов[1)], М.Г. Сугак[1)]
[1)]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Белорусский государственный аграрный технический университет,*
пр. Независимости 99, 220023 Минск, Беларусь, alexshev56@mail.ru
[3)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, baran@bsu.by
[4)]*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,*
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, v_malyutina@rambler.ru

Проведены исследования тонких пленок, осажденных в вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном ($f \sim$ 10-15 кГц) лазерном воздействии на керамику из оксида цинка, легированную оксидом скандия. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания, спектры люминесценции и комбинационного рассеяния, представлены результаты исследования их электрофизических характеристик.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие; пассивный затвор; структура тонких пленок; спектры пропускания и люминесценции; электрофизические характеристики.

OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS ZnO + 0.9% Sc_2O_3

A.N. Chumakov[1)], A.A. Shevchenok[2)], L.V. Baran[3)], A.G. Karoza[1)],
V.V. Malutina-Bronskaya[4)], T.F. Raichenok[1)], N.A. Bosak[1)], A.A. Ivanov[1)] M.G. Sugak[1)]
[1)]*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,*
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Belarusian State Agrarian Technical University,*
99 Nezavisimosti Ave., 220023 Minsk, Belarus, alexshev56@mail.ru
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, baran@bsu.by*
[4)]*GNPO Optika, Optoelektronika i Lazernaya Tehnika,*
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, v_malyutina@rambler.ru

Investigations were made of thin films deposited in vacuum ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr) on a silicon substrate with a multipulse high-frequency ($f \sim 10 - 15$ kHz) laser effect on scandium oxide-doped zinc oxide ceramics. A study of the morphology of the films obtained using atomic force microscopy revealed the characteristics of the transmission spectra, the luminescence spectra and Raman scattering spectra, and presented the results of the study of their electrophysical characteristics.

Keywords: high-frequency laser effect; passive shutter; the structure of thin films; transmission and luminescence spectra; electrophysical characteristics.

Введение

Задачи по созданию сенсоров стимулировали исследования тонких пленок оксида цинка. Применение пленок ZnO в качестве чувствительных слоев микро- и наносенсоров обосновано результатами исследований их структурных, электрических, акустических и оптических свойств [1]. Управление физико-химическими свойствами тонких пленок оксида цинка может обеспечиваться путем введения в их состав различных легирующих добавок [1-3].

В настоящей работе исследованы свойства пленок оксида цинка с легирующей добавкой оксида скандия в количестве 0.9 % по массе. Выбор такой легирующей добавки обусловлен высокой чувствительностью соединений редкоземельных элементов (в том числе и Sc_2O_3) к различным внешним воздействиям, а также предполагаемым улучшением пьезоэлектрических свойств тонких пленок оксида цинка [3]. Представлены результаты исследования микроструктуры распыляемых керамических мишеней стехиометрического состава, морфологии полученных тонких пленок ZnO+0.9% Sc_2O_3, их вольт-фарадных характеристик, а также спектров пропускания, спектров люминесценции и комбинационного рассеяния света.

Методика эксперимента

Для исследования особенностей высокочастотного многоимпульсного лазерного воздействия на металлы и композиционные материалы при атмосферном, пониженном и повышенном давлении окружающего их воздуха создана экспериментальная установка на основе промышленного лазера ГОС – 1001 *2*. Использование полусферического резонатора с выносными зеркалами (глухое зеркало *1* с радиусом кривизны 2.5 м, а полупрозрачное *3* – плоское с коэффициентом отражения $R \approx 37$ %

на длине волны излучения лазера λ = 1.064 мкм) обеспечивало получение квазинепрерывных лазерных импульсов, либо серии повторяющихся лазерных импульсов с длительностью ~ 1 мкс в зависимости от юстировки резонатора. Однако получить режим регулярных импульсов лазерного излучения длительностью ~ 85 нс на полувысоте с управляемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц удалось лишь при использовании крупногабаритного пассивного затвора из радиационно–облученного фторида лития с F_2^- – центрами окраски *1*.

Схема экспериментальной лазерной установки и диагностического комплекса приведена на рис. 1. Для инициирования приповерхностной плазмы лазерное излучение фокусировалось линзой *9* с фокусным расстоянием *f* = 62 мм на поверхность облучаемых материалов *14* в относительно однородное пятно диаметром 2 мм. Измерение энергии и регистрация формы импульсов воздействующего ЛИ осуществлялись с помощью измерителя энергии ИМО–2Н *26* и фотоприемников на основе фотоэлементов ФК–19 *16*, *18*, *20*, *25* и фотодиодов ФД–10Г *27*, сигналы с которых подавались на запоминающие осциллографы С8–14 и С8–13 *28*. Плотность мощности ЛИ на поверхности мишени изменялась с помощью нейтральных светофильтров *5* в диапазоне $10^5 – 10^9$ Вт/см^2.

Динамика формирования лазерных плазменных факелов, образуемых периодическими плазменными сгустками, изучалась высокоскоростными фотографическими и спектроскопическими методами с использованием камеры СФР *19,* дифракционного либо призменного спектрографа и высокоскоростного киноспектрографа *11*. Установка была снабжена фотоприемной и регистрирующей аппаратурой (*16*, *18*, *28*), обеспечивающей регистрацию отраженного ЛИ в обратном направлении и под углом 35°, что позволяло фиксировать поведение отраженного ЛИ в процессе его воздействия на облучаемые материалы с использованием традиционных методик. Для измерения электрических потенциалов на облучаемых мишенях использовался электрический зонд, согласованный с электронным осциллографом. Для проведения экспериментов в широком диапазоне давлений воздуха установка оснащена вакуумной камерой *12* с устройством для откачки воздуха до $2\cdot10^{-2}$ мм рт. ст., а также камерой высокого давления до 10 бар с необходимой газораспределительной и измерительной аппаратурой. Обе камеры были снабжены оптическими окнами для ввода воздействующего ЛИ и вывода оптического излучения, используемого в диагностических целях.

При многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на поверхность распыляемой мишени реализовывался режим эффективного эрозионного плазмообразования [4]. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок ZnO с легирующими добавками Sc_2O_3 достигалось при плотности мощности лазерного излучения *q* = 85 МВт/см^2 и частоте повторения импульсов *f* ~ 10–15 кГц.

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_2^--центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора (рис. 2).

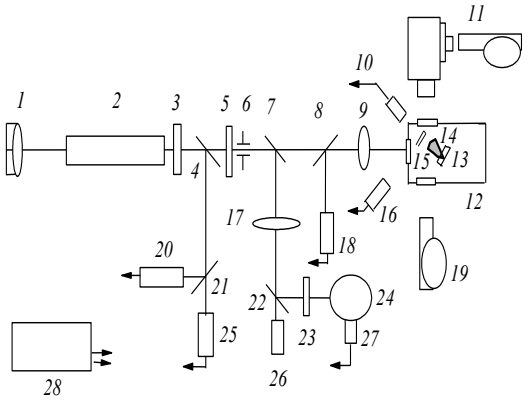
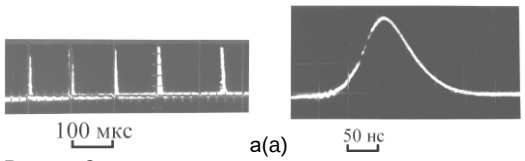


Рис. 1. Схема лазерной установки: 1 – пассивный затвор с LiF:F_2^- − центрами окраски, совмещенный с глухим зеркалом; 2 – активный элемент на неодимовом стекле; 3 – выходное зеркало; 4, 7, 8, 21, 22 – светоделители; 5, 23 – светофильтры; 6 – диафрагма; 9,17 – фокусирующие линзы; 10 – фотодиод ФД-21КП; 11 – киноспектрограф; 12 – вакуумная камера; 13 – мишень, 14 – плазменный факел, 15 – кремниевая подложка; 16, 18, 20, 25 – фотоприемники ФК–19; 19 – фоторегистратор; 24 – интегрирующая сфера; 26 – измеритель энергии ИМО–2Н; 27 – фотодиод ФД-10Г; 28 – блок осциллографов

Fig. 1. Laser circuit: 1 - passive shutter with LiF: F_2^- - color centers, combined with a blid mirror; 2 - active element on neodymium glass; 3 - output mirror; 4, 7, 8, 21, 22 - beam splitters; 5, 23 - light filters; 6 - aperture; 9.17 - focusing lenses; 10 - photo diode FD-21KP; 11 - spectrograph; 12 - vacuum chamber; 13 — target; 14 — plasma torch; 15 — silicon substrate; 16, 18, 20, 25 — FK – 19 photodetectors; 19 - photo recorder; 24 - integrating sphere; 26 - IMO-2C energy meter; 27 - photodiode PD-10G; 28 - oscilloscopes block



а(a) б(b)

Рис. 2. Серия импульсов, генерируемая лазером с пассивным затвором (а). Форма отдельного лазерного импульса (б)

Fig. 2. A series of pulses generated by a laser with a passive shutter (a). The shape of a separate laser pulse (b)

Распыляемые керамические мишени получали методом статического формования на прессе ZD-40 при давлении 500 МПа; спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 в воздушной среде при температуре 1150ºС в течение 2 ч.

Структура тонких пленок легированного оксида цинка, полученных на стеклянной и кремниевой подложках КДБ-12 (100), изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO. Использовались бесконтактные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 2.5-10 Н/м, резонансной частотой 115-190 кГц и ради-

усом закругления кончика иглы менее 10 нм. Исследование топографии поверхности проводилось методом постоянной силы.

Измерения вольт-амперных характеристик проводилось с использованием лабораторного стенда на основе измерителя иммитанса Е7-20 при комнатной температуре без освещения и с освещением (светодиод с длиной волны 625 нм). 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 Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$. Спектры фотолюминесценции (СФЛ) регистрировались на автоматизированном спектрофлуориметре СМ 2203 (фирма SOLAR).

Результаты и их обсуждение

Структура тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом скандия, полученных на кремниевых подложках КДБ-12 (100), представлена на рис. 3, 4. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении пленок на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура пленок. Средний латеральный размер частиц пленок составляет 25-30 нм, при этом на поверхности наблюдаются крупные конгломераты диаметром 150 - 300 нм, но их количество незначительно (рис. 3). Средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 25 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 4 нм (рис. 4).

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO с добавкой оксида скандия Sc_2O_3 в ближней ИК–области спектра от 1 до 2.6 мкм достигает значения ~ 3.5% (рис. 5, а), а в средней ИК–области спектра от 2.5 до 10 мкм составляет примерно ~ 6% (рис. 5, б).

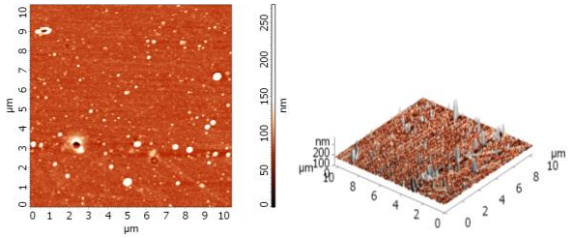
Спектр возбуждения люминесценции образца пленки ZnO+0,9%Sc_2O_3 на кремнии имеет две полосы с максимумами 260 нм и 360 нм (рис. 6).

Спектры люминесценции, полученные при возбуждении разными длинами волн, соответствующими этим двум полосам возбуждения, практически не изменяются. Это доказывает тот факт, что за люминесцентные свойства пленки ZnO+0,9%Sc_2O_3 отвечает один центр испускания.

Вольт-амперная характеристика структуры ZnO+0,9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке представлена на рис. 7. Темновая ВАХ имеет вид как и для p-n перехода. При освещении проводимость резко увеличивается. При напряжении +1,22 В наблюдается участок с отрицательной дифференциальной проводимостью, причем при повторных экспериментах данный эффект воспроизводился.

На ВАХ измеренной при комнатной температуре, при положительном потенциале на электроде к пленке можно выделить три участка, каждый их которых описывается степенной зависимостью тока от напряжения: $I \sim U^m$. Первый омический участок наблюдается при напряжениях до 1.22 В. На втором участке с 1.22 В до 4 В m= 1.24 и при напряжении более 4 В m=1.26 (третий участок). На основе анализа ВАХ при положительных напряжениях можно предположить, что проводимость пленок на кремниевой подложке определяется током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками.

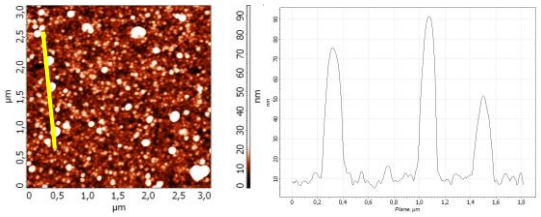
Вольт–фарадные характеристики были измерены при двух частотах 50 кГц и 1 МГц (рис. 8). Высокочастотная (ВЧ) характеристика при 1 МГц имеет вид характерный для МОП- структуры на подложке



а(a) б(b)

Рис. 3. Топография поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+0,9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке

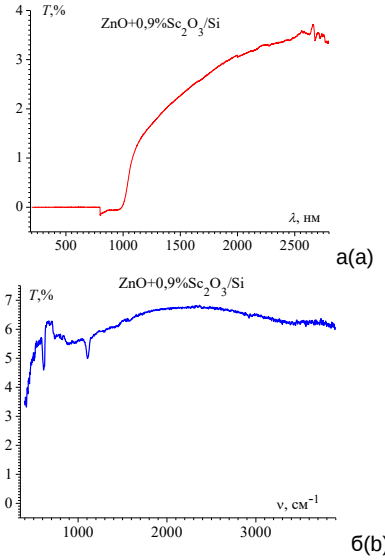
Fig. 3. Topography of the surface of a laser-deposited thin film ZnO + 0.9% Sc_2O_3 on a silicon substrate



а(a) б(b)

Рис. 4. Топография поверхности (а) и профиль сечения вдоль выделенной линии (б) лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+0.9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке

Fig. 4. Surface topography (a) and cross section profile along the selected line (b) of a laser-deposited thin ZnO + 0.9% Sc_2O_3 film on a silicon substrate



а(a) б(b)

Рис. 5. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки ZnO+0.9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), средней ИК-области (б)

Fig. 5. Transmission spectrum of a laser-deposited ZnO + 0.9% Sc_2O_3 film on a silicon substrate in the visible and near-IR region (a), middle IR region (b)

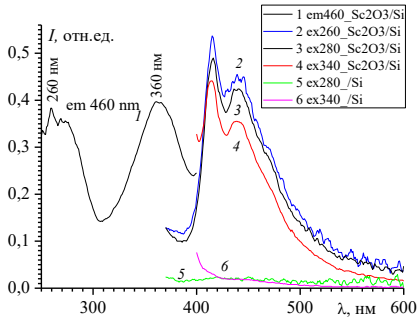


Рис. 6. Спектры люминесценции образцов пленки ZnO+0.9%Sc_2O_3 на кремнии (2-4) и подложек кремния (5, 6) для разных длин волн возбуждения. 1 – спектр возбуждения люминесценции образца пленки на кремнии. Длина волны регистрации – 460 нм

Fig. 6. Luminescence spectra of ZnO + 0.9% Sc_2O_3 film samples on silicon (2-4) and silicon substrates (5.6) for different excitation wavelengths. 1 – luminescence excitation spectrum of a film sample on silicon. Registration wavelength - 460 nm

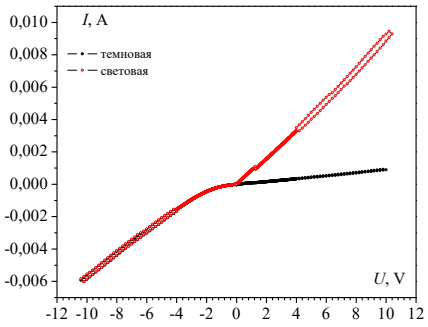


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика структуры ZnO+0.9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке

Fig. 7. Volt-ampere characteristic of the ZnO + 0.9% Sc_2O_3 structure on a silicon substrate

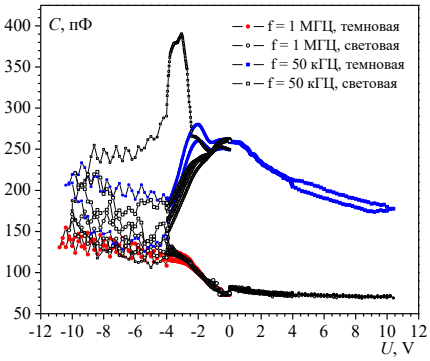


Рис. 8. Вольт-фарадная характеристика структуры ZnO+0.9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке

Fig. 8. Voltage-farad characteristic of the ZnO + 0.9% Sc_2O_3 structure on a silicon substrate

кремния р-типа проводимости. Емкость окисла определяется полочкой при отрицательных напряжениях. Низкочастотная (НЧ) измеренная на 50 кГц ВФХ отличается от классического вида ВФХ МОП-структур. В области модуляции емкости при низкой частоте емкость начинает резко расти из-за того, что энергетические зоны изгибаются вниз, на границе раздела собираются носители заряда и может происходить, эффективный динамический обмен зарядом между подложкой и наноструктурированной пленкой. Обмен зарядом в течение периода измерений как бы уменьшает эффективную толщину пленки, что выражается в увеличении дифференциальной емкости структуры. Толщина окисла порядка десятка нм, следовательно, возможен стимулированный электрическим полем туннельный переход через окисел, а так как на границе раздела присутствуют различные разрешенные состояния, то возможны переходы на эти уровни. Как видно из рис.8 при отрицательных напряжениях наблюдается небольшой фотоэффект, обусловленный быстрыми поверхностными состояниями в окисле.

Заключение

Представлены результаты исследований морфологии получаемых тонких пленок ZnO+0,9% Sc_2O_3, их вольт–фарадных характеристик, а также спектров пропускания в видимой, ближней, средней ИК–областях и спектров люминесценции образцов пленки. На основании выполненных исследований дан анализ свойств полученных тонких пленок и механизмов транспорта носителей заряда.

Библиографические ссылки

1. Бугаева М.Э., Коваль В.М., Лазоренко В.И., Лашкарев Г.В., Карпина В.А., Храновский В.Д. Газовые сенсоры на основе оксида цинка. *Сенсорная электроника и микросистемные технологии* 2005; (3): 34-42.
2. Колешко В.М., Гулай А.В., Шевченок А.А., Кузнецова Т.А., Андреев М.А. Получение тонких пленок ZnO с микродобавками соединений РЗЭ при распылении керамических мишеней. *Порошковая металлургия*. Республиканский межведомственный сборник научных трудов 2011; 34: 106-111.
3. Liu D.-S., Wu C.-Y., Sheu C.-S., Txai F.-C., Li. C.H. The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications. *Japan. J. Appl. Phys.* 2006; 45(4B): 3531-3536.
4. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии. // *Квантовая электроника* 1990; 17(11): 1480-1484.

References

1. Bugaeva M.E., Koval' V.M., Lazorenko V.I., Lashkarev G.V., Karpina V.A., Khranovskiy V.D. Gazovye sensory na osnove oksida tsinka [Gas sensors based on zinc oxide] *Sensornaya elektronika i mikrosistemnye tekhnologii*. 2005; 3: 34-42. (In Russian).
2. Koleshko V.M., Gulay A.V., Shevchenok A.A., Kuznetsova T.A., Andreev M.A. Poluchenie tonkikh plenok ZnO s mikrodobavkami soedineniy RZE pri raspylenii keramicheskikh misheney [Prodaction of thin films base of ZnO with additives rare earth elements by sputtering ceramic targets] Poroshkovaya metallurgiya. Respublikanskiy mezhvedomstvennyy sbornik nauchnykh trudov. 2011; 34: 106-111. (In Russian).
3. Liu D.-S., Wu C.-Y., Sheu C.-S., Txai F.-C., Li. C.H. The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications. *Japan. J. Appl. Phys.* 2006; 45(4B): 3531-3536
4. Min'ko L.Ya., Chumakov A.N., Bosak N.A. Ob effektivnom rezhime erozionnogo pripoverkhnostnogo plazmoobrazovaniya v vozdukhe pri impul'sno-periodicheskom lazernom vozdeystvii. [On the effective conditions of ero sion surface plasma formation in air upon exposure to the repetitively pulsed laser radiation] *Kvantovaya elektronika* 1990; 17(11): 1480-1484. (In Russian).

ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Co/ЦТС МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.А. Шарко[1)], А.И. Серокурова[1)], Н.Н. Новицкий[1)], Е.Н. Галенко[2)], Н.Н. Поддубная[3)]
[1)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,*
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, sharko@physics.by, serokurova@ifttp.bas-net.by
[2)]*Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,*
ул. Студенческая 28, 247760 Мозырь, Беларусь, dghaer@mail.ru
[3)]*Институт технической акустики НАН Беларуси,*
пр. Генерала Людникова 13, 210023 Витебск, Беларусь, poddubnaya.n@rambler.ru

В данной работе показано, что в слоистых магнитоэлектрических структурах Co/$PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$, полученных методом ионно-лучевого распыления – осаждения, существенное влияние на формирование магнитоэлектрических свойств оказывает адгезия металлического слоя к сегнетоэлектрической подложке. Адгезия возникает за счет воздействия высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов кобальта на подложку с образованием приповерхностных точечных дефектов. Это позволяет получать гладкие слои ферромагнитного металла на поверхности сегнетоэлектрической подложки и, соответственно, плоскопараллельные границы ферромагнетик/сегнетоэлектрик, что приводит к локализации области взаимодействия ферромагнитной и сегнетоэлектрической компонент в непосредственной близости от границ раздела (интерфейсов) и появлению интерфейсного магнитоэлектрического эффекта. В гетероструктурах Co (2 мкм)/ЦТС (280 мкм)/Co (2 мкм), полученных на планаризованных ионно-лучевым методом сегнетокерамических подложках, магнитоэлектрический эффект выше, чем в аналогичных гетероструктурах на механически полированных подложках и составляет 9,6 мВ/А (7,6 мВ/(см·Э)). Данные структуры характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью магнитоэлектрических характеристик. Метод ионно-лучевого распыления – осаждения позволяет полностью отказаться от клеевого соединения и перейти к массовому производству магнитоэлектрических устройств средствами микроэлектроники.

Ключевые слова: ионно-лучевое распыление – осаждение; ионно-лучевая планаризация; слоистые структуры ферромагнетик /сегнетоэлектрик; интерфейс ферромагнетик /сегнетоэлектрик; магнитоэлектрический эффект; магнитоэлектрический коэффициент по напряжению.

FORMATION OF MAGNETOELECTRIC LAYERED Co/PZT STRUCTURES BY THE ION-BEAM SPUTTERING TECHNIQUE

Sergei Sharko[1)], Alexandra Serokurova[1)], Nikolai Novitskii[1)], Evgeny Galenko[2)], Natalia Poddubnaya[3)]
[1)]*Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus,*
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, sharko@physics.by, serokurova@ifttp.bas-net.by
[2)]*Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin,*
28 Studencheskaya Str., 247760 Mozyr, Belarus, dghaer@mail.ru
[3)]*Institute of Technical Acoustics,*
13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, poddubnaya.n@rambler.ru

It was shown that in layered magnetoelectric Co/PZT structures, where PZT is ferroelectric ceramics based on lead zirconate titanate $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$, obtained by ion beam sputtering – deposition technique, adhesion of the metal layer to the ferroelectric substrate has a significant effect on the formation of the magnetoelectric properties. Adhesion occurs due to the effect of the high-energy component of the sputtered cobalt atom beam on the substrate with the formation of surface point defects. This permits to obtain the smooth FM metal layers on the ferroelectric substrate surface and, accordingly, plane-parallel ferromagnetic/ferroelectric interfaces, which leads to localization of the interaction region of the ferromagnetic and ferroelectric components in the immediate vicinity of the interfaces and to the appearance of an interface magnetoelectric effect. In heterostructures on a ferroelectric ceramic substrate planarized by the ion-beam method, the magnetoelectric effect is higher than that of the mechanically polished one. The former are characterized by increased thermal stability and reproducibility of the magneto-electric characteristics. The room temperature magnetoelectric voltage coefficient for Co (2 μm) /PZT (280 μm) /Co (2 μm) structures at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz reaches 9.6 mV/A (7.6 mV/(cm·Oe)) on planarized PZT substrates, and 3.4 mV/A (2.7 mV/(cm·Oe)) on polished substrates. The method of ion-beam sputtering – deposition allows one to completely refuse of the adhesive bonding of components and move on to mass production of magnetoelectric devices by means of microelectronics.

Keywords: ion beam sputtering - deposition; ion beam planarization; layered ferromagnetic / ferroelectric structures; ferromagnetic / ferroelectric interface; magnetoelectric effect; magnetoelectric voltage coefficient.

Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект (МЭЭ) [1], обнаруженный при комнатной температуре в слоистых структурах ферромагнетик / сегнетоэлектрик, предоставляет широкие возможности для их использования в электронных устройствах управления и преобразования различных величин в электрический сигнал, например, в датчиках магнитных полей, в устройствах считывания информации и безынерционного переключения магнитных полей электрическими сигналами и т.п. Практический интерес к таким объектам вызван, прежде всего тем, что МЭЭ в них выражен намного сильнее, чем в объемных композиционных материалах [2].

МЭЭ представляет собой индуцирование связанных зарядов на поверхности образца во внеш-

нем магнитном поле (прямой эффект) либо изменение его магнитного состояния во внешнем электрическом поле (обратный эффект). При этом передача взаимодействий между магнитной и диэлектрической составляющими осуществляется посредством механических деформаций [3].

Получаемые в настоящее время слоистые МЭ композиты на основе сегнетоэлектрической (СЭ) керамики и ферро- и ферримагнитных материалов посредством органических связующих не удовлетворяют требованиям высокой термостабильности. Возникающая при этом деградация структуры и нестабильность МЭ характеристик препятствуют внедрению данных методов в микроэлектронику и исключают возможность использования МЭ структур в технике.

В данной работе показано, что в слоистых МЭ структурах Co/ЦТС, где ЦТС – СЭ керамика на основе цирконата титаната свинца $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$, полученных методом ионно-лучевого распыления - осаждения (ИЛРО) [4], существенное влияние на формирование МЭЭ оказывает адгезия металлического слоя к СЭ подложке. Адгезия возникает за счет воздействия высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов кобальта на СЭ подложку с образованием приповерхностных точечных дефектов, что приводит к локализации области взаимодействия ФМ и СЭ компонентов в непосредственной близости от границ раздела (интерфейсов) на расстоянии, составляющем ~0,005-0,01 от толщины подложки и появлению интерфейсного МЭЭ.

Материалы и методы исследования

СЭ керамика на основе ЦТС состава $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм по стандартной технологии методом твердофазного синтеза [5] путем спекания порошкообразных оксидов ZrO_2, TiO_2 и PbO, взятых в соответствующей пропорции, прессованных под давлением $2 \cdot 10^8$ Па. Поверхность керамических подложек последовательно обрабатывалась методами механохимического полирования и ионно-лучевого сглаживания (планаризации) с целью доведения ее среднеквадратической шероховатости до субмикронного уровня.

Операция ионно-лучевого сглаживания состояла из двух этапов. На первом этапе производилось напыление сглаживающего слоя ЦТС толщиной 0,2 мкм посредством распыления соответствующей мишени ионами кислорода с энергиями 1.2-1.4 кэВ в течение 45 минут. На втором этапе поверхность подложки с напыленным слоем подвергалась распылению ионами кислорода с энергией 0.4 кэВ на глубину, в 2 раза превышающую толщину сглаживающего слоя.

Затем на сглаженную поверхность керамической подложки наносился слой ФМ металла со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления кобальтовой мишени ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. При этом рабочее давление аргона в камере составляло 0,1 Па.

Поляризация образцов осуществлялась в постоянном электрическом поле 4 кВ/мм в течение двух часов при температуре 150°С по методике, описанной в [4].

Магнитоэлектрические измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях, а за величину магнитоэлектрического отклика принималось значение МЭ коэффициента по напряжению α (мВ/А). Данный коэффициент определялся выражением $\alpha = dU/(h \cdot dH)$, где dU – индуцируемое напряжение, dH – напряженность магнитного поля, h – толщина пластины ЦТС, согласно описанной методике в [6].

Анализ поперечных сечений гетероструктур Co/ЦТС проводился на растровом электронно-ионном микроскопе РЭМ Helios NanoLab 600 производства FEI Company (США). Для получения резов поперечного сечения с помощью фокусированных ионных пучков использовались ионы галлия с энергией 32 кэВ.

Толщины металлических слоев определялись с помощью интерференционного микроскопа Линника – Номарски МИИ 4 и по данным РЭМ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображено поперечное сечение интерфейсной области гетероструктуры Co (3 мкм) /ЦТС (400 мкм), полученной напылением кобальта на механохимически полированную подложку ЦТС. На поверхности металла и в объеме подложки наблюдаются дефекты в виде впадин и выступов с характерным размером ≈1 мкм. Металл сплошным слоем толщиной 3 мкм покрывает поверхность подложки (вставка на рис. 1).

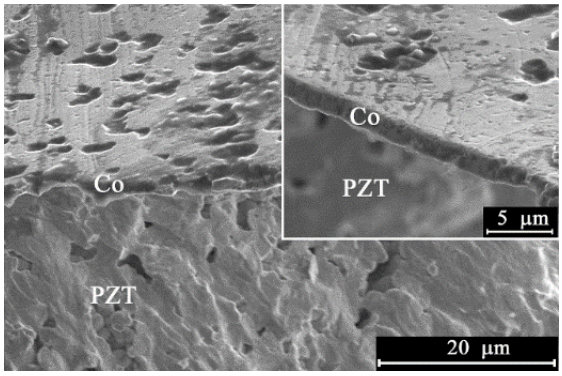


Рис. 1. Поперечное сечение гетероструктуры ЦТС /Co 3 мкм с полированной ЦТС подложкой. Увеличение 6 500$^{\times}$ (на вставке 15 000$^{\times}$)

Fig. 1. Cross-section of a PZT /Co 3 μm heterostructure with a substrate polished with PZT. Magnification of 6 500$^{\times}$ (on inset 15 000$^{\times}$))

Увеличение толщины пленки кобальта на керамической подложке ЦТС свыше 7 мкм приводило к ее разрушению под действием механических напряжений. При этом происходило отслоение той части пленки, которая недостаточно прочно скреплена с подложкой.

Это свидетельствует о том, что в локальных областях пленка металла связывается с отдельными кристаллитами керамики путем адгезии [7].

Ранее [4] было показано, что слой кобальта толщиной 1.5-2.5 мкм, осажденный посредством ионно-лучевого напыления на сглаженную подложку ЦТС, обладает относительно совершенной кристаллической структурой и наибольшей намагни-

ченностью насыщения [7]. Наводимые магнитным слоем наибольшие упругие напряжения в подложке приводят к максимальным величинам МЭ эффекта. Слой является сплошным и имеет характерный металлический блеск, что свидетельствует о хорошем качестве всей структуры.

С ростом толщины слоев кобальта на подложках ЦТС намагниченность насыщения (J_S) проходит через максимум при толщинах 1.5–2.5 мкм (рис. 2) [8]. Прежде чем обосновать такую особенность магнитных свойств, следует отметить, что J_S, наряду с некоторыми другими характеристиками (например, плотностью и удельной электропроводностью), является фундаментальным свойством материала и не зависит от характерных размеров объекта. Однако в случае тонких слоев J_S зависит как от толщины слоя, так и от природы подложки, в частности от морфологии ее поверхности.

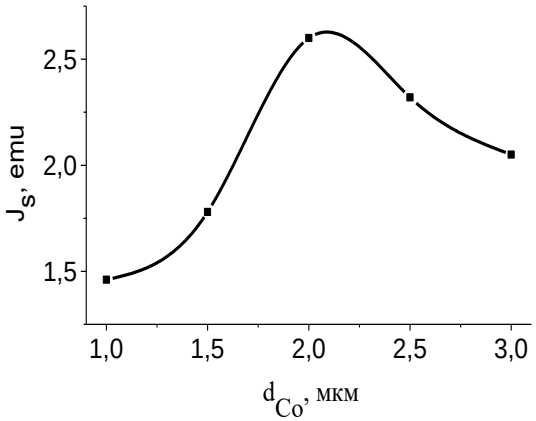


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения от толщины слоев кобальта на планаризованной подложке ЦТС

Fig. 2. Magnetization saturation dependence on Co layer thickness on the PZT substrate

Рост намагниченности насыщения J_S с увеличением толщины слоя до 1.5–2 мкм обусловлен увеличением количества магнитных моментов в слое. Уменьшение J_S с увеличением толщины слоя свыше 2–2.5 мкм объясняется тем, что в слое растут внутренние напряжения, неравномерное распределение которых как по толщине, так и по площади приводит к его разрыву в отдельных местах и нарушению сплошности в целом. В несплошном слое намагниченность насыщения всегда меньше за счет полей рассеяния между однородно намагниченными частями слоя.

На кривых низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению в слоистых структурах Co/ЦТС/Co это проявляется в наличии максимума на зависимости от толщины магнитного слоя d_{FM} (рис. 3) в области указанных толщин. Это подтверждает наши представления о том, что наибольший вклад в МЭЭ вносит область вблизи границы раздела ФМ/СЭ.

Полученные результаты свидетельствуют о ключевой роли адгезии в формировании качественного интерфейса слоистых структур, получаемых методом ИЛРО. Как следствие, возникающий прямой контакт ФМ металл /СЭ подложка локализует область МЭ взаимодействия и приводит к появлению интерфейсного МЭЭ.

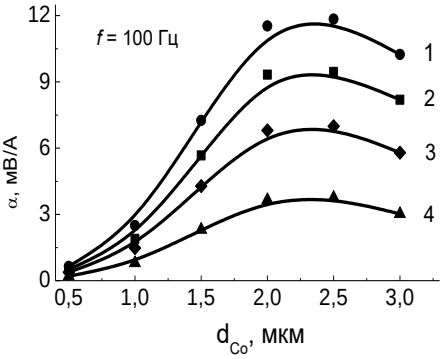


Рис. 3. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от толщины слоев кобальта на частоте 100 Гц. Толщины ЦТС подложки: (1) 100, (2) 200, (3) 300, and (4) 400 мкм

Fig. 3. ME voltage coefficient for Co (d μm) /PZT /Co (d μm) heterostructures vs. cobalt layer thickness at a frequency of 100 Hz. The PZT substrate thickness is (1) 100, (2) 200, (3) 300, and (4) 400 μm

МЭ исследования, проведенные при комнатной температуре (рис. 4), показывают, что МЭ коэффициент по напряжению α для структур на планаризованных подложках ЦТС несколько выше, чем на полированных.

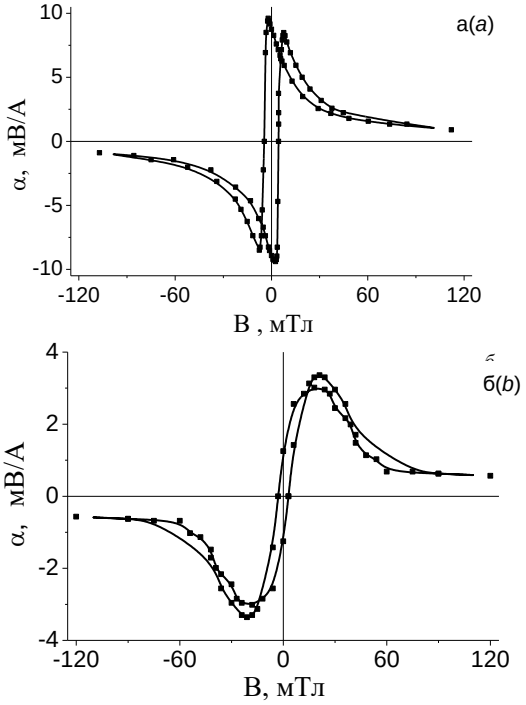


Рис. 4. Полевые зависимости низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению α гетероструктур Co (2 мкм) /ЦТС (280 мкм) /Co (2 мкм), полученных на планаризованных подложках ЦТС, (а) и Co (3 мкм) /ЦТС (400 мкм) /Co (3 мкм), полученных на полированных подложках ЦТС, (б). Измерения проведены на частоте переменного магнитного поля 1 кГц при комнатной температуре

Fig. 4. Field dependences of the low-frequency ME voltage coefficient α of Co (2 μm) / PZT (280 μm) / Co (2 μm) heterostructures obtained on planarized PZT substrates, (a) and Co (3 μm) / PZT (400 μm) / Co (3 microns) obtained on polished PTS substrates, (b). Measurements were performed at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz at room temperature

Величина МЭЭ при соотношении толщин ФМ металл/СЭ подложка ≈0.005-0.01 пропорциональна относительной площади прямого контакта ФМ и СЭ компонентов. Из-за большой шероховатости поверхности полированной подложки ЦТС МЭЭ подавляется на неровных границах и потому оказывается слабее, чем в структурах с планаризованными подложками.

Заключение

Таким образом, в слоистых гетероструктурах Co/$PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$, полученных методами ИЛРО, проявляется интерфейсный МЭЭ. Решающую роль в формировании эффекта играет адгезия ФМ пленки к СЭ подложке, возникающая за счет воздействия высокоэнергетической составляющей пучка распыляемых атомов на подложку. МЭЭ в гетероструктурах на планаризованных подложках выше, чем на механически полированных. Последние характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью МЭ характеристик.

Метод ИЛРО позволяет полностью отказаться от клеевого соединения и перейти к массовому производству МЭ устройств средствами микроэлектроники. Это в перспективе расширит границы применимости МЭЭ при комнатных температурах на полупроводниковые материалы A3B5 и A2B6 с последующей их интеграцией в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

Работа выполнена в рамках совместных Белорусско-Российских проектов (РФФИ-БРФФИ) Ф18Р-086 и Ф18Р-087.

Библиографические ссылки

1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; 38: R123-R152.
2. Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D. and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics* 2008; 103: 031101-1-35.
3. Fetisov L.Y., Baraban I.A., Fetisov Y.K., Burdin D.A., Vopson M.M. Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic – Piezopolymer structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017; 441: 628–634.
4. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Sazanovich A., и др. Вклад межфазных границ в магнитоэлектрические свойства гетероструктур Co/ЦТС/Co. *Неорганические материалы* 2014; 50(3): 303-307.
5. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Ketsko V.A. Fabrication of a Plane-Parallel Interface in Ni/$PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832–835.
6. Petrov V.M., Srinivasan G., Laletin V.M., Bichurin M.I., Tuskov D.S., Poddubnaya N.N. Magnetoelectric effects in porous ferromagnetic-piezoelectric bulk composites: Experiment and theory. *Physical Review B* 2007; 75: 174422.
7. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Кецко В.А., Шарко С.А., Поддубная Н.Н., Лалетин В.М., и др. Влияние состояния межфазных границ на величину магнитоэлектрического эффекта в пленках Co(Ni) на подложках $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ и GaAs. *Неорганические материалы* 2016; 52(10): 1141–1147.
8. Stognij A., Novitskii N., Poddubnaya N., Sharko S., Ketsko V., Mikhailov V., et al. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates. *The European Physical Journal Applied Physics* 2015; 69: 11301-p1 (5 pages).

References

1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; 38: R123-R152.
2. Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D. and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics* 2008; 103: 031101-1-35.
3. Fetisov L.Y., Baraban I.A., Fetisov Y.K., Burdin D.A., Vopson M.M. Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic – Piezopolymer structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017; 441: 628–634.
4. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova. O.L., Sazanovich A., et al. Effect of Inter-faces on the Magnetoelectric Properties of Co/PZT/Co heterostructures. *Inorganic Materials* 2014; 50(3):275–279.
5. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Ketsko V.A. Fabrication of a Plane-Parallel Interface in Ni/$PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832–835.
6. Petrov V.M., Srinivasan G., Laletin V.M., Bichurin M.I., Tuskov D.S., Poddubnaya N.N. Magnetoelectric effects in porous ferromagnetic-piezoelectric bulk composites: Experiment and theory. Physical Review B 2007; 75: 174422.
7. Stognij A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Sharko S.A., Poddubnaya N.N., Laletin V.M., et al. Influence of the State of Interfaces on the Magnitude of the Magnetoelectric Effect in Co (Ni) Films on $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и GaAs and GaAs Substrates. *Inorganic Materials* 2016; 52(10): 1070–1076.
8. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Sazanovich A., et al. Effect of Cobalt Layer Thickness on the Magnetoelec-tric Properties of Co/$PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$/Co Heterostructures. *Inorganic Materials* 2013; 49(10): 1011–1014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni НАНОСТРУКТУР

Д.И. Шлимас[1), 2)]
[1)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*
[2)]*Институт ядерной физики Министерства Энергетики, Алматы, Казахстан*
shlimas@mail.ru

В работе представлены результаты изменения структурных и проводящих свойств Ni наноструктур от типа иона и флюенса облучения. В качестве бомбардирующих пучков использовались ионы B^{2+}, Ca^{5+}, Fe^{7+}. Флюенс облучения составил 10^{10}, 10^{11} и 5×10^{11} ион/см^2. Установлено, что в образцах, облученных ионами B^{2+} и Ca^{5+}, основные структурные изменения связаны с аморфизацией или переориентацией текстуры, а для образцов, облученных ионами Fe^{7+}, наблюдается формирование малоинтенсивных пиков, характерных для соединения FeNi. Установлено, что увеличение степени кристалличности свидетельствует о положительном влиянии ионов кальция на кристаллическую структуру, которое заключается в частичном отжиге дефектов и снятии напряжений и искажений в кристаллической решетке.

Ключевые слова: наноструктуры; ионизирующее излучение; проводящие свойства; радиационные дефекты; нанотрубки.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Ni NANOSTRUCTURES

D.Y. Shlimas[1), 2)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*
[2)]*The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

The work presents the changes in the structural and conductive properties of Ni nanostructures. B^{2+}, Ca^{5+}, Fe^{7+} ions were used as the bombarding beams. Fluence irradiation constitutes 10^{10}, 10^{11} и 5×10^{11} ion/cm^2. It has been established that in the samples irradiated with B^{2+} and Ca^{5+} ions, the main structural changes are associated with amorphization or texture reorientation, and for samples irradiated with Fe^{7+} ions, the formation of low intense peaks characteristic of FeNi is observed. It has been established that an increase in the degree of crystallinity indicates a positive effect of calcium ions on the crystal structure, which consists in the partial annealing of defects and the removal of stresses and distortions in the crystal lattice.

Keywords: nanostructures; ionizing radiation; conductive properties; radiation defects; nanotubes.

Введение

Одним из важных критериев применимости наноструктур в электронике и космической и космической технике является их устойчивость к различного рода ионизирующего излучения, а также оценки влияния облучения на структурные и проводящие свойства наноматериалов [1-3]. При взаимодействии налетающих частиц с кристаллической структурой происходит колоссальная передача энергии в электронную и ядерную подсистемы, что приводит к образованию каскадов вторичных дефектов и электронов. При этом большая часть образовавшихся дефектов аннигилирует за очень короткие промежутки времени. В свою очередь выжившая часть дефектов способна привести к изменению структурных свойств, путем изменения концентрации дислокаций, частичного отжига дефектов и напряжений в структуре [4]. При малых флюенсах облучения (10^{10}-10^{11} ион/см^2), которым характерно образование одиночных неперекрывающихся областей прохождения ионов в материале, в структуре образуется большое количество точечных дефектов и вакансий.

В зависимости от типа налетающих ионов, в кристаллической структуре наноматериалов могут происходить различные процессы дефектообразования от отжига дефектов и перекристаллизации до имплантации и фазовых превращений [5]. Различие в типах процессов обусловлено в первую очередь разницей в энергетических потерях налетающих частиц, а также преобладанием различных типов взаимодействия ионов с кристаллической структурой наноматериалов. При этом изменяя тип и энергию налетающих частиц можно контролировать глубину проникновения ионов в материале, проводить направленную модификацию структуры, а также оценить устойчивость наноструктур к воздействию ионизирующего излучения [6].

На основании вышесказанного представляет интерес изучения процессов дефектообразования в наноструктурах с целью оценки возможности применения различных видов излучения для структурной модификации и радиационной стойкости наноматериалов. В работе представлены результаты исследования изменения структурных характеристик Ni нанотрубок под действием облучения различными ионами.

Экспериментальная часть

Облучение наноструктур проводилось на ускорителе тяжелых ионов «DC-60» в ПЭТ-шаблонах для сохранения ориентации массива нанотрубок относительно ионного пучка. В качестве бомбардирующих пучков использовались ионы B^{2+}, Ca^{5+}, Fe^{7+}

с энергией 18, 68 и 95 МэВ, соответственно. Флюенс облучения составил 10^{10}, 10^{11} и 5 × 10^{11} ион/см^2. Выбор прогнозируемого диапазона проводился таким образом, чтобы ион передавал всю свою энергию наноструктурам, т. е. проходил максимальный путь в нанотрубках, но не выходил за их пределы.

Исследование структурных характеристик и элементного состава нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuKα (λ=1,54060 Å). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение BrukerAXSDIFFRAC.EVAv.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Результаты и их обсуждение

Одним из важных факторов исследования влияния облучения на материалы, является изменение кристаллографических характеристик до и после облучения. Наиболее достоверным методом исследования данных изменений является метод рентгеноструктурного анализа, который позволяет оценить изменения кристаллографических характеристик образцов до и после облучения.

Согласно полученным данным, исходные образцы представляют собой поликристаллические структуры Ni с гранецентрированного типа кристаллической решетки, пространственной сингонии Fm3m(225). При этом для исходных образцов характерно наличие выделенного текстурного направления (111). Величина параметра кристаллической решетки составило 3.5002 Å отличие параметра от эталонного значения (a_0=3.5238 Å) обусловлено искажениями и изменением межплоскостных расстояний в процессе синтеза. Уширенная форма дифракционных максимумов свидетельствует о малых размерах кристаллитов, среднее значение которых не превышает 25-27 нм.

Для образцов, облученных ионами B^{2+}, увеличение флюенса облучения приводит к резкому снижению интенсивностей дифракционных пиков и асимметрии линий. Резкое снижение интенсивностей свидетельствует о частичной аморфизации и разрушении химических и кристаллических связей, вследствие процессов дробления кристаллитов и образованием большого количества дислокаций. Такое разрушительное воздействие ионов бора обусловлено большими энергетическими потерями и большой проникающей способностью, а также нестабильностью ионов бора и последующим их распадом с выделением колоссального количества энергии. Образование локальных областей с высокой плотностью дефектов может привести к резкому увеличению напряжений и искажений в структуре, которые приводят к деградации и аморфизации структуры.

В случае облучения ионами Ca^{5+} картина изменения кристаллической структуры разительно отличается от изменений при облучении ионами B^{2+}. Главное отличие заключается в изменении ориентации текстурных плоскостей и последующим преобладанием направления (220), что свидетельствует о переориентации кристаллитов под действием облучения. При этом согласно полученным данным, на дифрактограммах наблюдается незначительное увеличение асимметрии дифракционных пиков, что свидетельствует о малом содержании искажений и напряжений в структуре. Изменение ориентации текстуры может быть обусловлено активной миграцией образовавшихся дефектов вдоль направления (220) к стокам дефектов на границах зерен, с последующей перекристаллизацией и изменением их ориентации в структуре.

В отличие от образцов, облученных ионами B^{2+} и Ca^{5+}, для которых согласно данным рентгеновской дифракции основные структурные изменения связаны с аморфизацией или переориентацией текстуры, для образцов облученных ионами Fe^{7+} наблюдается формирование мало интенсивных пиков характерных для соединения FeNi. Появление новых пиков FeNi свидетельствует об имплантации ионов Fe^{7+} в междоузлия или узлы решетки с последующим образованием фазы твердого раствора. При этом увеличение флюенса облучения приводит к увеличению интенсивностей пиков характерных для FeNi, что свидетельствует об увеличении содержания примесной фазы в структуре. Содержание примесной фазы для образцов облученных флюенсом 10^{10} ион/см^2 составляет не боле 1.5%, в то время как для образцов облученных флюенсами 10^{11} и 5x10^{11} ион/см^2 содержание фазы составляет 4.6 и 8.7%, соответственно. Увеличение содержания примесной фазы может быть обусловлено близкими химическими свойствами и ионными радиусами атомов Fe и Ni, что приводит к замещению ионами Fe атомов Ni в решетке, с последующим образованием стабильных соединений. Формирование примесных включений приводит к резкому снижению интенсивности пика (220), что свидетельствует о переориентации кристаллитов, в результате внедрения ионов Fe.

Также немаловажным фактором, влияющим на изменение структурных свойств, является количество вакансий и их энергия образующихся в результате взаимодействия налетающих ионов с атомами мишени. Для ионов Ca^{5+} и Fe^{7+} согласно расчетным данным SRIM Pro, количество вакансий, образующихся в структуре, превышает 10000 и 20000 вакансий/ион соответственно. Высокая концентрация вакансий, обладающих достаточно большой энергией способно создать большое количество вторичных дефектов и смещений атомов из узлов решетки. Однако в случае ионов бора, образующиеся вакансии обладают большей энергией и, следовательно, большей подвижностью, которая приводит к образованию дивакансий и областей разупорядоченности. При этом большие энергетические потери ионов Fe^{7+} на ядрах способны привести к большому количеству первичновыбитых атомов из узлов решетки, место которых занимают ионы Fe^{7+} с последующим образованием новой фазы.

Заключение

В результате проведенных экспериментов установлены зависимости изменения структурных и

проводящих свойств Ni наноструктур от типа иона и флюенса облучения. В качестве бомбардирующих пучков использовались ионы B^{2+}, Ca^{5+}, Fe^{7+} с энергией 18, 68 и 95 МэВ, соответственно. Флюенс облучения составил 10^{10}, 10^{11} и 5×10^{11} ион/см^2. С применением метода рентгеноструктурного анализа установлено, что в отличие от образцов облученных ионами B^{2+} и Ca^{5+}, для которых основные структурные изменения связаны с аморфизацией или переориентацией текстуры, для образцов облученных ионами Fe^{7+} наблюдается формирование мало интенсивных пиков характерных для соединения FeNi. При этом наибольшая концентрация областей искажений и разупорядоченности структуры наблюдается для образцов облученных бором, в то время как для образцов облученных ионами кальция, наблюдается незначительное увеличение степени кристалличности. Увеличение степени кристалличности свидетельствует о положительном влиянии ионов кальция на кристаллическую структуру, которое заключается в частичном отжиге дефектов и снятии напряжений и искажений в кристаллической решетке.

Библиографические ссылки / References

1. Kozlovskiy A., and Zdorovets M. Study of the applicability of directional modification of nanostructures to improve the efficiency of their performance as the anode material of lithium-ion batteries. *Materials Research Express* 2019; 6(7): 075066.
2. Kaniukov E. Yu, et al. Degradation mechanism and way of surface protection of nickel nanostructures. *Materials Chemistry and Physics* 2019; 223: 88-97.
3. Tishkevich D.I., et al. Function composites materials for shielding applications: correlation between phase separation and attenuation properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2019; 771: 238-245.
4. Kozlovskiy A. Influence of irradiation temperature on properties change of AlN ceramics. *Vacuum* 2018; 158: 93-100.
5. Kozlovskiy A., Shlimas D., and Zdorovets M. Investigation of the effect of ionizing radiation on the structural and conductive characteristics of Ni nanostructures. *Vacuum* 2019; 163: 103-109.
6. Kozlovskiy A., et al. Effect of irradiation with C2+ and O2+ ions on the structural and conductive characteristics of copper nanostructures. *Materials Research Express* 2019; 6(7): 075072.

PHASE COMPOSITION STABILITY OF ZrN/SiN$_x$ MULTILAYERED COATINGS UNDER AIR ANNEALING: THE ROLE OF THE THICKNESSES RATIO OF THE ELEMENTARY LAYERS

I.A. Saladukhin[1)], G. Abadias[2)], S.V. Zlotski[1)], A.A. Malashevich[1)]

[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, solodukhin@bsu.by*

[2)]*Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France, gregory.abadias@univ-poitiers.fr*

In the present work the phase composition stability and oxidation resistance of ~300 nm thick ZrN/SiN$_x$ nanoscale multilayers at the air annealing procedure were studied. Coatings were prepared by reactive magnetron sputter-deposition on Si wafers under Ar+N$_2$ plasma discharges. ZrN/SiN$_x$ multilayers with ZrN and SiN$_x$ layer thickness varying from 2 to 10 nm were synthesized by sequential sputtering from elemental Zr and Si$_3$N$_4$ targets at T_{dep} =300 °C. According to X-ray diffraction (XRD) analysis the multilayered films consist of nanocrystalline (002)-oriented ZrN and amorphous SiN$_x$ layers. The oxidation resistance under air was studied using in situ XRD in the temperature range from 400 to 950 °C, as well as by scanning electron microscopy (SEM) and wavelength dispersive X-ray spectrometry (WDS) after air annealing procedure. While the reference ZrN film starts to oxidize at $T_{ox.}$ = 550 °C, a much higher oxidation resistance is found for multilayered films, till $T_{ox.}$ = 860–950 °C for ZrN/SiN$_x$ coatings with the elementary layer thickness ratio of 5 nm/10 nm and 2 nm/5 nm.

Keywords: zirconium nitride; silicon nitride; phase composition; oxidation resistance.

Introduction

Thin films on the basis of nitrides of transitional metals (TM) are widely used as hard protective coatings in the industry. These coatings are characterized by high wear resistance, high adhesion, hardness and oxidation resistance, which are related to a combination of their structure and phase composition stability. For this purpose, the coatings on the basis of mononitrides (TiN, CrN, ZrN, etc.) are applied as well as the multicomponent systems [1]. One of the most important properties of the coatings for their practical application is their resistance to high temperature oxidation. For this purpose, most of the mononitride films cease to perform their protective function. For example, TiN coatings are rapidly oxidized at temperatures as low as 550 °C [2].

One of the promising options for both improvement of mechanical characteristics and increase in a resistance to high-temperature oxidation is the formation of multilayered film structures. Multilayers consisting of alternate stacking of TM nitride and SiN$_x$ layers are characterized by limited intermixing, due to the strong immiscibility between these two phases [3,4], which makes them perspective candidates for the achievement of high thermal stability. In addition, the presence of numerous interfaces between the layers suppresses the formation of columnar structure of a coating [3] that, in turn, interferes with the formation of the continuous pores. The abovementioned factors enable to consider such multilayers as potential materials for applications under high-temperature corrosion conditions.

The present work aims at contributing to the role of the thicknesse ratio of the elementary layers onto the phase composition stability and oxidation resistance of ZrN/SiN$_x$ multilayered coatings.

Experimental details

Multilayered ZrN/SiN$_x$ films were grown by reactive magnetron sputter-deposition in a high vacuum chamber (base pressure < 10^{-5} Pa) equipped with three confocal targets configuration and a cryogenic pump (max. 500 l/s). Films were deposited on Si substrates at 300 °C. A constant bias voltage of −60 V was applied to the substrate during deposition. ZrN/SiN$_x$ multilayers with ZrN and SiN$_x$ layer thickness varying from 2 to 10 nm were synthesized. Monolithic ZrN and SiN$_x$ films were also deposited as the reference films. The total film thickness was ~300 nm.

Water-cooled, 7.62-cm-diameter Zr (99.92% purity), Si (99.995% purity, p-type doped) and Si$_3$N$_4$ (99.99% purity) targets, located at 18 cm from the substrate holder, were used under Ar+N$_2$ plasma discharges at constant power mode. The Zr and Si target were operated in magnetically unbalanced configuration using a DC power supply, while a RF power supply was used for the Si$_3$N$_4$ target in balanced mode. The total working pressure was 0.21 Pa.

X-ray Diffraction (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 LynxEye detector.

The films were annealed at ambient air at different sequential temperatures from 400 °C up to 950 °C. The oxidation process was investigated using in situ XRD experiments. The samples were placed on a resistive heating stage implemented on the Bruker D8 diffractometer, consisting in an AlN sample holder and a hemispheric graphite dome. Total scan time during isothermal annealing was 40–60 min.

The elemental composition of films in their as-deposited and air-annealed states was determined using elemental probe microanalysis. A wavelength dispersive spectrometer (WDS) unit from Oxford Instruments attached to a JEOL 7001 TTLS scanning electron microscope (SEM) operated at 10 kV and 10 nA was used for the quantification with a precision better than 1 at.%. The same microscope was used for obtaining top-view SEM micrographs of the films after air annealing at 950 °C.

Results and discussion

As described in the previous section, the ZrN/SiN$_x$

films were formed with different ZrN to SiN_x layer thickness ratios, that is, with various fractions of ZrN layer, f_{ZrN}. The elemental composition of the individual layers in multilayered systems corresponds to composition of ZrN and SiN_x monolithic reference films: 46.6 at.% Zr and 53.4 at.% N for ZrN film, 43.3 at.% Si and 56.7 at.% N for SiN_x film.

The angular region of XRD patterns covering the main 111 and 200 Bragg reflections for ZrN monolithic reference and ZrN/SiN_x multilayered films is shown in Fig. 1-2 (see lower curves for as-deposited state). The main features of ZrN/SiN_x multilayered structures formation are the following: 1) there is a change in preferred orientation from (111) that is inherent to ZrN film to (200) due to repeated nucleation of ZrN layers on amorphous SiN_x layers; 2) the broadening of 200 ZrN peak with decreasing f_{ZrN} occurs (that corresponds to crystallite size decrease) together with a shift to lower 2θ values (that indicates increase in the lattice parameter of ZrN phase due to growth of compressive stress); 3) both SiN_x monolithic reference film and ZrN/SiN_x multilayered films with ZrN layer thickness 2 nm are XRD amorphous. The tendency of transition to (200) preferred orientation and subsequent broadening of 200 ZrN peak with decreasing f_{ZrN} for ZrN/Si_3N_4 nanomultilayers was also observed by Dong et al. [5]. Therefore, the insertion of amorphous a-SiN_x layers influences on the structure of growing ZrN layers.

The evolution of XRD patterns for ZrN monolithic reference film and ZrN/SiN_x multilayered films during in-situ air annealing is also presented in Fig. 1-2. For ZrN film, the formation of tetragonal t-ZrO_2 oxide is already registered at the temperature of 550 °C (Fig. 1). Above this temperature, that is after annealing at $T_{ann.}$ = 700 °C, the Bragg reflections from the cubic ZrN phase are no longer visible. At $T_{ann.}$ = 950 °C the monoclinic (m-ZrO_2), which is the stable form of zirconia below 1170 °C, and tetragonal (t-ZrO_2) zirconium oxides are revealed in the film composition. It should be mentioned that no crystalline oxide phases could be detected for the air-annealed SiN_x reference film.

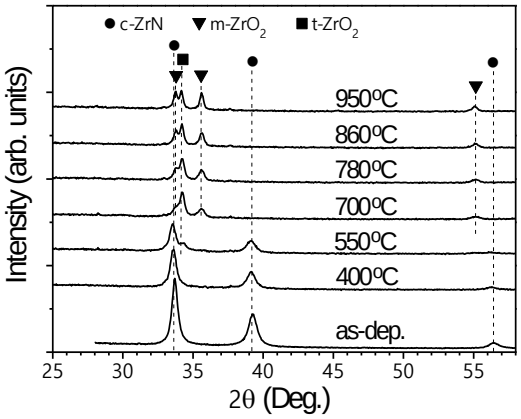


Fig. 1. Evolution of XRD patterns under air annealing for ZrN reference film

In Fig. 2, XRD patterns for ZrN/SiN_x multilayered films are shown in the sequence of reduction of ZrN layer fraction, f_{ZrN}. For ZrN/SiN_x (5 nm/2 nm) and ZrN/SiN_x (10 nm/5 nm) film the crystallization of t-ZrO_2 phase occurs at 700–780 °C (Fig. 2a-b), while for the ZrN/SiN_x (10 nm/10 nm) and ZrN/SiN_x (5 nm/5 nm) films it takes place at 860 °C (Fig. 2c-d). If we compare now the results between ZrN/SiN_x films with close ratio of ZrN layer thickness to SiN_x layer thickness, namely (5 nm/2 nm) and (10 nm/5 nm) as well as (10 nm/10 nm) and (5 nm/5 nm), one can see that when the bi-layer period is reduced, the resistance to oxidation is further improved (Fig. 2a and 2d).

For ZrN/SiN_x (5 nm/5 nm) film (Fig. 2d) as well as for ZrN/SiN_x (5 nm/10 nm) and ZrN/SiN_x (2 nm/5 nm) films (Fig. 2e and 2f), no trace of m-ZrO_2 is detected during annealing. In the case of ZrN/SiN_x (5 nm/10 nm) film (Fig. 2e), the ZrN peak remains till the temperature of 950 °C inclusive. Therefore, the analysis of in-situ temperature XRD patterns of ZrN/SiN_x multilayered films confirms that the resistance to oxidation is significantly improved when either decreasing of fraction of ZrN layer, f_{ZrN}, and/or increasing the interfaces density (quantity of layers in the film).

The fact that the ZrN/SiN_x (2 nm/5 nm) film, which is X-ray amorphous in the as-deposited state, remains fully amorphous after annealing, with no crystalline oxide phases being detected up to 950 °C (Fig. 2f), is also interesting for application purposes. This result is in line with the excellent high-temperature oxidation resistance generally observed for nitride-based amorphous alloys [6].

Study of the surface morphology of ZrN/SiN_x films by SEM method, as well as their elemental composition by WDS method, after annealing in air at the temperature of 950 °C confirms the results of XRD analysis. Firstly, the coating resistance to oxidation increases when f_{ZrN} decreases. It means that ZrN/SiN_x films, for which the thickness of ZrN elementary layer is less than the thickness of SiN_x elementary layer, possess the greater stability. Secondly, the oxidation resistance becomes higher at the increase in quantity of layers in the film (at the same total film thickness). The last factor can be caused by both the increase in number of interfaces between layers that impede the oxygen diffusion deep into the film and by the modification of zirconium nitride structure which consists in the decrease of crystallite size when reducing the thickness of ZrN elementary layer.

Elemental analysis data for ZrN/SiN_x (5 nm/2 nm), ZrN/SiN_x (10 nm/5 nm), ZrN/SiN_x (10 nm/10 nm) and ZrN/SiN_x (5 nm/5 nm) films after air annealing testify its almost complete oxidation as well as in the case of ZrN monolithic reference film. Such behavior is typical for multilayered films with the high fraction of ZrN layer, f_{ZrN}. Meanwhile, ZrN/SiN_x (5 nm/10 nm) film is rather stable under air annealing. There are only isolate small corrosion sites. Anyway, the oxygen content in this film is significantly less than for the films with the high f_{ZrN}. In the case of ZrN/SiN_x (2 nm/5 nm) film, the corrosion sites which lead to its swelling are not registered. According to elemental analysis, the superior stability is characteristic for this film under high-temperature annealing in air.

Thus, the analysis of ZrN/SiN_x multilayered films by XRD, SEM and WDS methods enables to make a conclusion on their higher resistance to oxidation at the elevated temperatures in comparison with ZrN and SiN_x films. The absence of microcracks and pores in the oxidized coatings slows down the inward oxygen diffusion and hence improve the oxidation resistance compared to monolithic reference coatings.

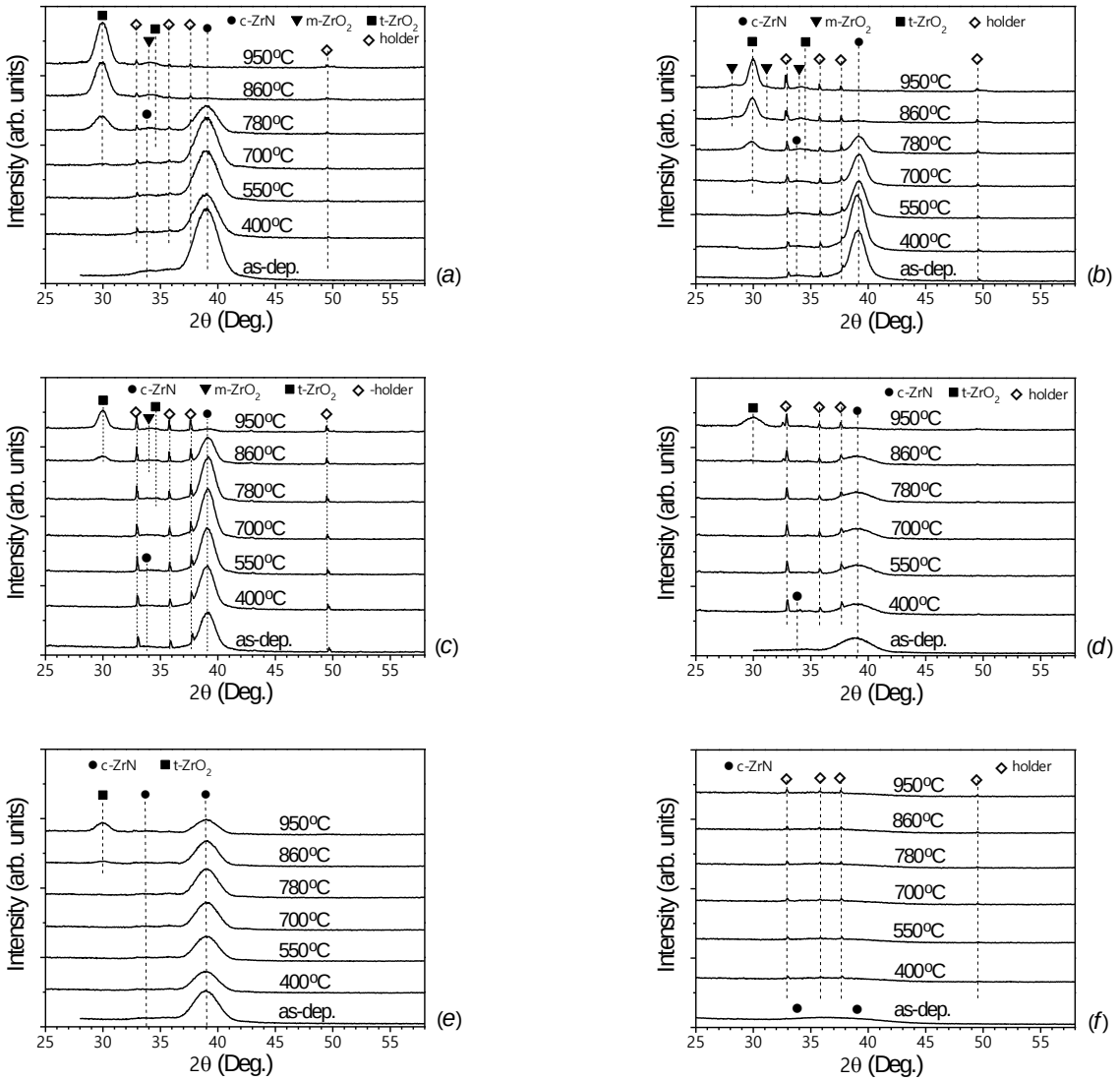


Fig. 2. Evolution of XRD patterns under air annealing for ZrN/SiN_x multilayered films with different thickness ratio of ZrN and SiN_x elementary layers: *a* – 5 nm/2 nm, *b* – 10 nm/5 nm, *c* – 10 nm/10 nm, *d* – 5 nm/5 nm, *e* – 5 nm/10 nm and *f* – 2 nm/5 nm.

Conclusions

Nanoscale ZrN/SiN_x multilayered films with various thickness ratio of elementary layers were synthesized by magnetron sputter deposition method. Films consist of highly periodic nanocrystalline (002)-oriented ZrN and amorphous SiN_x layers. Reducing the ZrN layer thickness fraction with respect to bilayer thickness, f_{ZrN}, leads to decrease in crystallite size and increase in the lattice parameter of ZrN phase due to larger compressive stress.

ZrN/SiN_x multilayered films are characterized by higher resistance to oxidation at the temperatures up to 950 °C in comparison with ZrN and SiN_x monolithic reference films. Oxidation resistance of ZrN/SiN_x films increases when reducing f_{ZrN} as well as increasing interface density. ZrN/SiN_x films with ZrN to SiN_x thicknesses ratio of 5 nm/10 nm and 2 nm/5 nm are considered to be the best candidates for use at the elevated temperatures.

References

1. Aninat R., Valle N., Duday D., Choquet P. Structural properties and high temperature oxidation behaviour of Al-Ti-Ta-N and Al-Ti-Ta-Y-N coatings. *Corros. Sci.* 2016; 111: 454-466.
2. Abadias G., Koutsokeras L.E., Siozios A., Patsalas P. Stress, phase stability and oxidation resistance of ternary Ti–Me–N (Me = Zr, Ta) hard coatings. *Thin Solid Films* 2013; 538: 56-70.
3. Soares T.P., Aguzzoli C., Soares G.V., Figueroa C.A., Baumvol I.J.R. Physicochemical and mechanical properties of crystalline/amorphous CrN/Si_3N_4 multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 2013; 237: 170-175.
4. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A., Zlotski S.V., Tolmachova G., Dub S.N. et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN_x nanolaminated coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2016; 308: 158-167.
5. Dong Y., Zhao W., Yue J., Li G. Crystallization of Si_3N_4 layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN/Si_3N_4 nanomultilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 89: 121916 (1-3).
6. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surf. Coat. Technol.* 2012; 207: 50-67.

ГРУППОВОЙ РОСТ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В СВЧ ПЛАЗМЕ НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ С ТОНКИМ ЛЕЗВИЕМ

Е.Е. Ашкинази[1), 2)], А.Ф. Попович[1), 3)], В.Ю. Юров[1), 2)], В.С. Седов[1), 2)], Д.Н. Совык[1), 2)], В.Е. Рогалин[4)], С.Г. Рыжков[1)], В.Г. Ральченко[1), 2)], В.И. Конов[1), 2)]
[1)]*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия*
[2)]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское ш. 31, 115409 Москва, Россия*
[3)]*Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*
[4)]*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб. 18, 191186 Санкт-Петербург, Россия*
Jane50@list.ru, lex78@mail.ru, yurov6591@gmail.com, SedovVadim@yandex.ru, sovyk@inbox.ru, v-rogalin@mail.ru, high-low@ya.ru, vg_ralchenko@mail.ru, vik@nsc.gpi.ru

Предложена технология нанесения упрочняющих алмазных покрытий (АП) на твердосплавный инструмент для обработки минерального стеклопластика на основе кварцевой ткани и хромалюмофосфатного связующего (СКТХС). Технология позволила, по сравнению с резцом без покрытия, увеличить производительность обработки в 11.5 раз, по скорости резания в 2.3 раза, по минутной подаче в 5.0 раз. Изменение конфигурации сверхвысокочастотного (СВЧ) поля при нанесении АП на твердосплавные подложки в реакторе АРДИС – 100 осуществляется, благодаря специально разработанным кольцевым подложкодержателям. В одном процессе происходит нанесение на несколько подложек. Математическая модель для расчета температуры (Т) вершины резца в процессе роста CVD АП учитывает теплопередачу через теплопроводность и излучение. Построены оптимальные для роста АП поля температур на поверхности резца из WC-Co.

***Ключевые слова**:* CVD алмазное покрытие; твердый сплав; инструмент; СВЧ-плазменный реактор; композиционные материалы; фрезерование.

GROOP GROWTH OF MICRO- AND NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS IN MICROWAVE PLASMA ON A HARD ALLOY THIN BLADE TOOL

E.E. Ashkinazi[1), 2)], A.F. Popovich[1), 3)], V.Y. Yurov[1), 2)], V.S. Sedov[1), 2)], D.N. Sovyk[1), 2)], V.E. Rogalin[4)], S.G. Ryzhkov[1)], V.G. Ralchenko[1), 2)] and V.I. Konov[1), 2)]
[1)]*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia*
[2)]*National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., 115409 Moscow, Russia*
[3)]*V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedensky Sq., 141190 Fryazino, Russia*
[4)]*Institute of Electrophysics and Electric Power, Russian Academy of Sciences, Dvorzovaya Naberezhnaya 18, 191186 St. Petersburg, 191186 Russia*
Jane50@list.ru, lex78@mail.ru, yurov6591@gmail.com, SedovVadim@yandex.ru, sovyk@inbox.ru, v-rogalin@mail.ru, high-low@ya.ru, vg_ralchenko@mail.ru, vik@nsc.gpi.ru

A technology is proposed for applying hardening diamond coatings (DC) to carbide tool for processing mineral fiberglass based on quartz fabric and chrome aluminum phosphate binder. The technology allowed, in comparison with the cutter without coating, to increase the processing performance by 11.5 times, by cutting speed by 2.3 times, by minute feed by 5.0 times. Changing the configuration of the microwave field when applying the CD to carbide substrates in the ARDIS-100 reactor is carried out with the help of a specially designed ring substrate holders. In one process, deposition occurs on several substrates. A mathematical model for calculating the temperature (T) of the cutter edge in the process of growth of CD, takes into account heat transfer through thermal conductivity and radiation. The optimal temperature fields for CD growth were built on the WC-Co cutter surface.

Keywords: CVD diamond coating; hard alloy; tool; microwave plasma reactor; composite materials; milling.

Введение

Метод химического осаждения из микроволновой плазмы (MPCVD) позволяет получать однородные высококачественные CVD АП инструмента на твердых сплавах. Неоднородности концентрации плазмы и тепловых явлений на краях образца проявляют аномальные эффекты, в том числе, так называемый «краевой эффект» [1]. Из-за перегрева градиент размера зерна резко растет на самом острие клина и препятствует росту АП. Минимизировать эффект позволяет использование подвижного коаксиально кольца [2], ограничивающего подложки (расположенные в центре камеры), от СВЧ плазмы и ослабляющее взаимодействие плазмы с краями резцов. Управлять интенсивностью взаимодействия плазмы с резцами можно, регулируя положение

кольца по вертикали, и находить оптимальные режимы роста АП, не меняя другие режимы процесса.

В этой работе на пластины WC-3 % масс. Co с вершиной клиновидной формы, выступающей под углом 60° к корпусу, осаждалось CVD АП. Исследовался эффект нагрева плазмой тонкого лезвия на вершине и режущих кромках инструмента. Тепловая задача нагрева вершины резца в плазме решена методом конечных элементов в программе “AutoCad, 3D”. Температура, измеренная в средней части корпуса пирометром, принималась за исходную. Рассчитан внутренний диаметр кольца (до 90 мм), позволяющий групповой рост. Морфологию и качество АП оценивали с помощью РЭМ и натурных испытаний по фрезерованию СКТХС резцами с АП.

Методика эксперимента

Синтез АП проводился в СВЧ реакторе ARDIS-100 (ООО «Оптосистемы») (2.45 ГГц, 5 кВт) в результате осаждения из газовой фазы (смесь $CH_4/H_2/N_2$) при разложении метана в реакторе с образованием атомарного водорода H и активных радикалов CH_x [2]. Условия роста АП: СВЧ мощность магнетрона 3.15 кВт, P = 60 Торр, T подложки 800°C, расход газов CH_4 / H_2 / N_2 -- 20 / 480 / 0 см^3/мин при осаждении в течение 2.5 ч микрокристаллической алмазной пленки и 20 / 460 / 20 см^3/мин в течение 2.5 ч при осаждении нанокристаллической пленки поверх микрокристаллической. Общая толщина АП - 12 мкм.

Кобальт с поверхности WC-Co удалялся поэтапной химической обработкой реагентами Мураками и Каро [3]. Барьерные слои вольфрама (W) наносили с предварительным ионным ассистированием, состоящим из: 1) нанесение на активированную ионном пучком подложку подслоя W (10-30 нм) при давлении магнетронного разряда ≤ 0.25 Па; 2) последующий рост при оптимальных давлениях 0.5-0.7 Па [1]. Изотропная структура сохранялась до толщин W ≤ 600 нм.

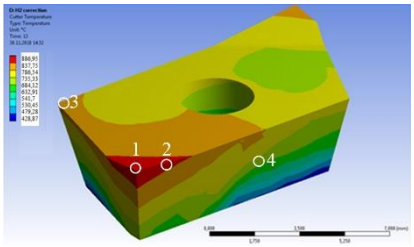


Рис. 1. 3D модель теплового поля в резцах WC-Co 3 %; цифрами 1, 2 и 3 обозначены точки спектроскопии КР на образцах с АП; 4 - опорная точка ИК пирометра

Fig. 1. 3D model of the thermal field in the WC-Co 3 % cutters; the numbers 1, 2, and 3 indicate the Raman spectroscopy points on samples with diamond coating; 4 - is the reference point of the IR pyrometer

Температура подложки (рис. 1) контролировалась с помощью двухдиапазонного ИК пирометра («Williamson», PRO-81-35-C). Он регистрировал T края АП (пятно ~ Ø 2 мм). Морфология контролировалась растровым электронным микроскопом (РЭМ) JSM-6510LV (JEOL). Сравнительные испытания твердосплавных пластин с CVD-алмазным покрытием толщиной 12 мкм проводили на 3-х координатном станке ВМ 12-500 путем фрезерования композиционных материалов (КМ) из СКТХС.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ) образцов твердосплавных резцов (рис. 2). Измерения проводились на КР-спектрометре LabRAM HR 800 фирмы Horiba. Для возбуждения спектров использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 473 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 100 мВт. При измерениях лазерный луч фокусировался в область размером 2x2 мкм.

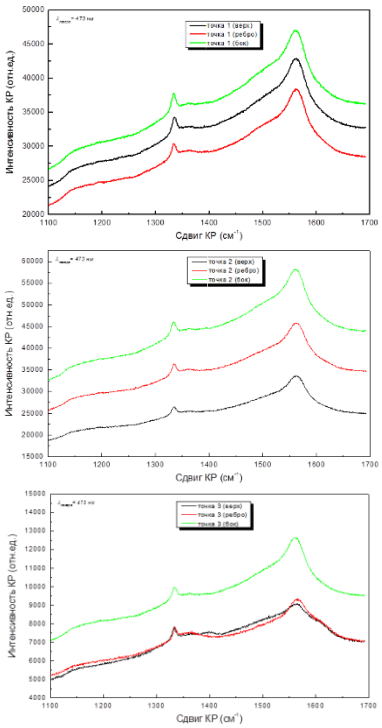


Рис. 2. Спектры КР пластины WC-3 % Co с АП в точках 1, 2 и 3 на вершине, на ребре и с боковой стороны. В спектрах КР присутствуют: пик алмаза с максимумом 1332-1337 см$^{-1}$, полосы разупорядоченной sp^2 фазы на 1350 см$^{-1}$ (D-полоса) и 1550-1600 см$^{-1}$ (G-полоса), а также полосы транс-полиацетилена на 1140 и 1490 см$^{-1}$

Fig. 2. Raman spectra of the WC-3 % Co plate with diamond coating, at points 1, 2 and 3 on the top, on the edge and from the side. In the spectra, there are: a diamond peak with a maximum of 1332-1337 cm^{-1}, bands of the disordered sp^2 phase at 1350 cm^{-1} (D band) and 1550–1600 cm^{-1} (G band), and also a transpolyacetylene band at 1140 and 1490 cm^{-1}

Результаты и их обсуждение

Тонкие лезвия твердосплавного инструмента с АП на сменных пластинах корпусных фрез, эффективно используются при обработке СКТХС. Режущие кромки выступают на 1/3 высоты корпуса, а заострение лезвия определяется разностью углов между задней и передней поверхностью, которые, как правило, превышают 11° и (-)30°, соответственно. Перегрев тонкого лезвия пластины при росте CVD АП снижает адгезию АП к подложке из-за диффузии Co в зону нуклеации алмаза. Температурой синтеза АП на плоских подложках можно управлять, изменяя расстояние Δh между поверхностью кольца, в котором размещается подложка, и верхней частью самой подложки, не меняя параметры

реактора [1-2]. Т растет, если подложка выше кольца – Δh > 0, если – Δh < 0, Т уменьшается. Автоматическое регулирование Δh позволяет управлять Т подложки in situ [2, 3] без изменения параметров реактора.

Тонкое лезвие, выступающее над корпусом подложки, осложняет процедуру измерения Т из-за своей формы, размеров, и искажения Т излучением плазмы разряда. Для измерения Т образцов при росте АП известен опыт измерения Т ИК пирометром, направленным на боковую поверхность образца через боковое окно камеры реактора. В этом случае удается избегать паразитной засветки от плазмы и повысить точность измерения Т. Необходимым условием группового роста в СВЧ реакторе является определение критического размера внутреннего диаметра кольца, внутри которого вертикальное электрическое СВЧ поле распространяться не может и экспоненциально затухает.

Температура, измеренная пирометром, резко зависит от коэффициента эмиссии образца (однодиапазонный режим) или отношения коэффициентов излучения в двух рабочих диапазонах (двухдиапазонный режим). Эмиссионная способность АП, осажденной на WC-Co, проверялась в вакуумной печи, оборудованной калиброванной Pt/Pt+10%Rh термопарой (S-типа), с точностью ±5°C. Вакуум в печи - $2x10^{-5}$ Торр. Химическое взаимодействие кислорода с АП исключалось. Ее эмиссионные свойства сохранялись при нагреве до 1200 °C. Печь была оборудована окном для измерения Т образцов ПРТС пирометром. Показания пирометра калибровались по данным термопары. Установлено, что отношения коэффициентов эмиссии АП на подложке в двух диапазонах пирометра составляет 0.98, что позволяло в дальнейшем измерять Т резцов в реакторе только с помощью пирометра с точностью ±30°C.

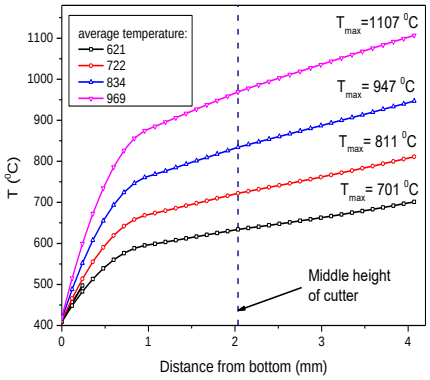


Рис. 3. Семейство температурных кривых резца, полученных моделированием, при разной мощности источника нагрева. Максимум Т соответствует нагреву вершины резца, точка пересечения кривой с пунктирной линией задана экспериментом

Fig. 3. The family of temperature curves of the cutter, obtained by modeling, at different power of the heating source. The maximum T corresponds to the heating of the top of the cutter, the point of intersection of the curve with the dotted line is given by experiment

Тепловая задача нагрева резца в водородной плазме решена на упрощенной модели в программе AutoCad, 3D. Упрощения: разогрев поверхностей осуществлялся радиационным нагревом и теплопроводностью газовой среды от нагревателя, расположенного на удалении (5-10 мм) от поверхности резца и плазмообразующего кольца, конвекционный теплообмен не учитывался в силу низкого давления в реакторе (0.1-0.3 ат). Т нижней поверхности молибденовой подложки, на которой размещены все элементы, поддерживалась постоянной – 200-500ºC. Далее, в программе «Ansys», осуществлялось решение стационарной тепловой задачи и анализ результатов для оптимизации роста АП на верхней поверхности резца из WC-Co.

Т передней поверхности резца неоднородна по высоте. Вершина имеет отрицательный передний угол γ и расположена на возвышении. Ее Т выше, чем у остальных частей модели. При моделировании использованы данные, полученные измерением Т через боковое окно реактора. Измеренные Т соответствуют различному положению детали в резонаторе реактора и составляют 620-969 °C. Расчетные значения Т вершины резца для этих значений представлены на рис. 3. Для каждой кривой приведены расчетная для вершины резца (максимальная, крайняя справа) и экспериментальная (пирометр) для средней части корпуса Т.

Ограничение центральной области платформы реактора, положенным на нее проводящим кольцом, выравнивает условия роста плоской подложки, в частности, распределение Т на поверхности [2]. Для роста АП кольцо на распределение СВЧ поля влияет благоприятно, если его радиус меньше критического радиуса круглого волновода для волны типа E_{01} для данной частоты 2.45 ГГц.

Кольцо из металла на проводящей плоскости является коротким круглым волноводом, возбуждаемым вертикальным электрическим СВЧ полем. Внутри кольца внешнее СВЧ поле в направлении оси распространяться не может и экспоненциально затухает. При этом коэффициент фазы в идеальном запредельном волноводе β=0, т.е. поле не изменяется с высотой кольца по фазе, а коэффициент ослабления амплитуды поля α определяется:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - 1}, \qquad (1)$$

где λ - длина волны в свободном пространстве, λ_c - критическая длина волны типа E_{01}, которая определяется радиусом *R* волновода (считаем его незаполненным диэлектриком):

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{\nu_{01}} R = 2.61R, \qquad (2)$$

здесь $\nu_{01} = 2.405$- корень функции Бесселя.
Ослабление амплитуды волны E_0, возбужденной на краю запредельного волновода будет иметь вид:

$$E = E_0\, exp(-\alpha z) \qquad (3)$$

Проведем расчет затухания поля волны E_{01} внутри кольца радиусом *R* = 3.5 см, лежащего на плоскости в центре реактора для рабочей частоты 2.45 ГГц с длиной волны λ=12.24 см:
λ_c=2.61×3.5 =9.135 см.

$$\alpha = \frac{2\pi}{12.24}\sqrt{\left(\frac{12.24}{9.135}\right)^2 - 1} = 0.458$$

Пусть высота кольца z =0.6 см. На плоскости внутри кольца поле снизится до уровня

$$E = E_0\, exp(-\alpha z) = \exp(-0.275E_0) = 0.76E_0,$$

соответственно по квадрату поля (мощности) снизится до 57%.

Кольцо заполняется плазмой, уменьшающей показатель преломления среды n. Это дает возможность довести внутренний диаметр кольца до его критического размера 90 мм, так как длина волны в плазме становится больше, чем в вакууме. При размещении внутри такого кольца пластин WC-Co со средним размером 12x7 мм допускается групповой рост до 50-ти пластин.

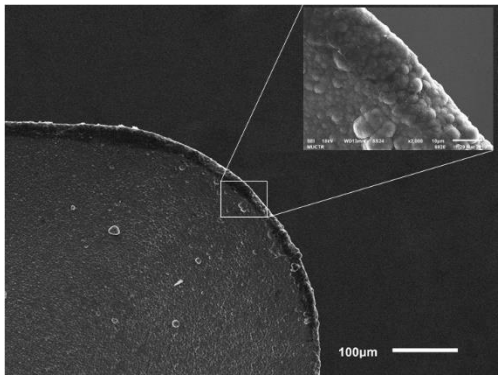


Рис. 4. РЭМ изображение вершины пластины с CVD АП толщиной 14 мкм (x170); выделено изображение нанокристаллической алмазной пленки (x2000)

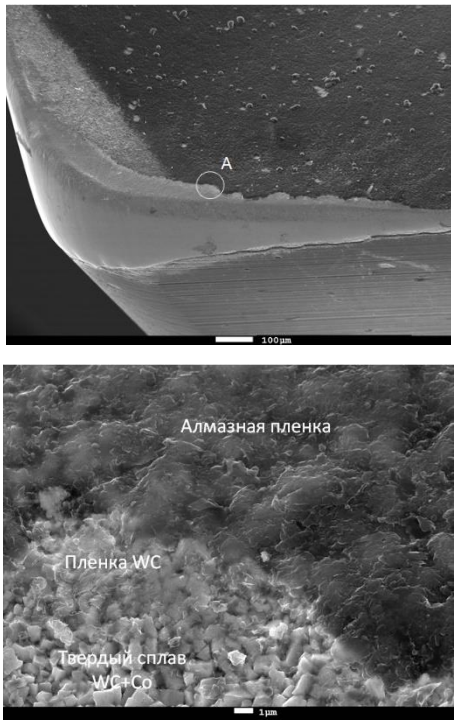
Fig. 4. SEM image of the top of the plate with CVD diamond coating having 14 μm thickness (x170); an image of a nanocrystalline diamond film (x2000) is highlighted

Режущая кромка пластины WC-3 % Co с АП имеет толщину около 14 мкм. Нанокристаллическая АП состоит из обтекаемых глобул с размером собственно единичных алмазных зерен менее 0.4 мкм (РЭМ, рис. 4, 5). Для обычной микрокристаллической АП около 10 мкм – размер кристаллитов составляет 2-3 мкм, причем они огранены острыми гранями, образованными плоскостями решетки. Нанокристаллическое АП лучше микрокристаллического из-за – низкой шероховатости и коэффициента трения и большей длины резания [3].

Проведены сравнительные испытания концевой фрезы 16 мм, оснащенной пластинами с CVD АП толщиной 12 мкм на операции фрезерования КМ СКТХС на станке ВМ 12-500 с глубиной резания t=1мм. Обеспечено требуемое качество обработанной поверхности по сравнению с резцом без АП при увеличении производительности обработки в 11,5 раз, скорости резания в 2,3 раза, при минутной подаче в 5,0 раз. На вершине режущей пластины пленка не отслоилась от сплава WC-3 % Co: в результате испытаний на фрезерование произошел равномерный съем всего материала: АП, вольфрамового подслоя и твердого сплава.

Заключение

Покрытие характеризуется высокой адгезией к WC-3 % Co даже в самой проблемной точке – на вершине режущей пластины. Снижение размера кристаллитов, помимо оптимальных для плазмохимического осаждения алмаза условий нагрева пластины WC-3 % Co, – одна из причин высокой адгезии покрытия.



а(a)

б(b)

Рис. 5. РЭМ изображение сравнительных испытаний пластины с CVD АП фрезерованием КМ из СКТХС; а) износ в проблемной точке – на вершине режущей пластины; б) снижение размера кристаллитов АП одна из причин высокой адгезии покрытия

Fig. 5. SEM image of the comparative milling tests of the plates with and without CVD diamond coating; a) wear at the problem point - at the top of the cutting plate; b) decrease in the size of crystallites of diamond coating is one of the reasons for high adhesion of the coating

Описанная технология позволила, по сравнению с резцом без АП, увеличить производительность обработки СКТХС в 11,5 раз, по скорости резания в 2,3 раза, а по минутной подаче в 5,0 раз.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение №14.604.21.0206, уникальный идентификатор научных исследований RFMEFI60418X0206.

Библиографические ссылки / References

1. Ashkihazi E.E., Sedov V.S., Sovyk D.N., Khomich A.A., Bolshakov A.P., Ryzhkov et al. *Diam. Relat. Mater.* 2017; 75: 169.
2. Ashkinazi E.E., Sedov V.S., Petrzhik M.I., Sovyk D.N., Khomich A.A., Ralchenko V.G. *J. of Friction and Wea*, 2017; 38 (3): 252-258.
3. Khomich A.V., Ashkinazi E.E., Sedov V.S., Sovyk D.N., Kozlova M.V., Vinogradov D.V., et al. *IEEE Xplore* 2017; 25: 11.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Д.С. Быченок[1), 2)], Я.Ю. Подрез[1)], R. Sela[3)], Д.В. Адамчук[4)], В.К. Ксеневич[4)], N. Naveh[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем, ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь, dzmitrybychanok@ya.ru*
[2)]*Томский государственный университет, пр. Ленина 36, 634050 Томск, Россия*
[3)]*Polymers and Plastics Engineering Dept., Shenkar College of Engineering and Design, 5252626 Ramat Gan, Israel*
[4)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*

Электромагнитные свойства образцов хлоропренового каучука, подверженного деградации в различных условиях, экспериментально исследовались в диапазоне частот от 1 кГц до 1 ТГц. Установлено, что старение материала приводит к значительным изменениям значений его комплексной диэлектрической проницаемости. В исследуемом частотном диапазоне наблюдалось уменьшение значений диэлектрической проницаемости у образцов, подверженным термической обработке в масляной среде по сравнению с хлоропреновым каучуком, хранящимся в нормальных условиях. В свою очередь, для образцов каучука, подверженных термическому старению на воздухе, а также находящихся под воздействием интенсивного УФ-излучения, наблюдалось увеличение значений диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: хлоропреновый каучук; длительное ультрафиолетовое старение; термическая деградация; диэлектрическая спектроскопия.

EFFECT OF AGING PROCESSES ON THE ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF CHLOROPRENE RUBBER

D. Bychanok[1), 2)], Y. Padrez[1)], R. Sela[3)], D. Adamchuk[4)], V. Ksenevich[4)], N. Naveh[3)]
1) Research Institute for Nuclear Problems Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus
[2)]*Tomsk State University, 36 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia*
[3)]*Polymers and Plastics Engineering Dept., Shenkar College of Engineering and Design, 5252626 Ramat Gan, Israel*
[4)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus*

The electromagnetic properties of chloroprene rubber after long-term ultraviolet ageing, oil immersion and thermal degradation were experimentally investigated in the frequency range from 1 kHz up to 1 THz. Ageing was shown in terms of the change in the complex dielectric permittivity. Within the whole investigated frequency range decrease of dielectric permittivity was observed after thermal treatment combined with oil immersion in comparison with chloroprene rubber stored under normal conditions. In contrast, thermal and ultraviolet ageing without immersion leads to increase of rubbers dielectric permittivity in all investigated frequency ranges.

Keywords*:* chloroprene rubber; long-term ultraviolet ageing; thermal degradation; dielectric spectroscopy.

Введение

Хлоропреновый каучук (ХК) является одной из наиболее важных синтетических каучуковых смол, широко используемых в промышленности. Устойчивость к воздействию атмосферы, сопротивление растрескиванию под действием озона, хорошая устойчивость к открытому огню, адгезия к тканям и металлам, возможность использования в агрессивных средах - все эти качества ХК делают его незаменимым материалом для массового производства резинотехнических изделий. Поскольку изделия из ХК в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному воздействию окружающей среды, то важно контролировать протекающие в них процессы старения и деградации.

До настоящего времени большинство исследований было сосредоточено на изучении механических свойств ХК при старении, [1,2], а также на химическом анализе каучука для выявления новых функциональных групп, изменения плотности поперечных связей или изменения удельного веса в процессе деградации. Существует всего несколько работ, посвященных исследованию электромагнитных характеристик ХК, а также их изменению при старении [3-4].

Методы диэлектрической спектроскопии позволяют получать ценную информацию об электромагнитных свойствах материалов, которая может быть использована при проектировании и производстве композитов с контролируемыми механическими и электромагнитными свойствами. В частности, электромагнитные характеристики важнейших технических и промышленных материалов исследовались в работах [5-7]. Стоит отметить большой класс работ, посвященных разработке материалов с улучшенными характеристиками для эффективного электромагнитного экранирования [8-9].

В данной работе представлены экспериментальные результаты широкополосных исследований электромагнитных (ЭМ) свойств хлоропренового каучука и сравнение их с результатами, полученными для образцов, подверженных длительному воздействию ультрафиолетового излучения,

термической обработке на воздухе и в масляной среде.

Методика эксперимента

Ниже будут представлены результаты исследований свойств образцов на основе ХК пяти типов: A) чистый ХК, B) ХК, подверженный длительному воздействию УФ-излучения, C) ХК, хранящийся в масляной среде, D) ХК, подверженный термической деградации на воздухе и E) ХК, подверженный термической деградации в среде масла.

Для производства и вулканизации чистых образцов ХК серии A использовались следующие основные компоненты: неопрен (54 мас.%), сажа (20 мас.%), хлорированный пластификатор (16 мас.%). Помимо них в состав ХК вводились также антиоксидант и антиозонант [10]. В качестве отвердителя использовался 2-имидазолидинэтион и ускоритель на основе серы.

Чистые образцы ХК (серия A) были использованы для получения остальных серий образцов в соответствии со следующими процедурами лабораторной деградации:

серия B: УФ-старение в течение 254 дней согласно ASTM G-154 с использованием УФ-камеры старения ATLAS с люминесцентными радиометрическими калиброванными лампами UVA 340 нм;

серия C: пропитка в масле IRM 903 в течение 168 часов;

серия D: термическая деградация на воздухе в течение 72 часов при 100°C;

серия E: термическая деградация в масле в соответствии с ASTM D-471 (образцы погружались в масло IRM 903 на 35 дней при 100°C).

Электромагнитные свойства образцов серий A-E исследовались при комнатной температуре с использованием традиционных методов широкополосной диэлектрической спектроскопии [11]. Поскольку исследуемые материалы были немагнитными, их электромагнитные характеристики полностью определяются комплексной диэлектрической проницаемостью, частотные зависимости которой измерялись в трех диапазонах: 1 кГц - 2 МГц, 26–37 ГГц (Ka-band) и 0.2-1.0 ТГц.

Низкочастотные измерения. Электромагнитные свойства образцов ХК в низкочастотном диапазоне (1 кГц - 2 МГц) исследовались с помощью импедансометра LCR Agilent E4980A. В данных экспериментах плоские образцы толщиной 1.9 мм помещались в пространство между обкладками конденсатора и измерялся их комплексный импеданс. Полученные экспериментальные данные затем использовались для расчета комплексной диэлектрической проницаемости.

Микроволновые измерения. Электромагнитный отклик полученных материалов в микроволновом диапазоне частот 26-37 ГГц измерялся с помощью скалярного анализатора цепей ELMIKA R2-408R. Образцы размером 7.2x3.4 мм и помещались в волновод для измерений модулей S-параметров (S_{21}, S_{11} -отношения амплитуд прошедшей и отраженной волн к амплитуде падающей волны, соответственно). Процедура измерения подробно описана в работе [12]. Комплексная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась на основе полученных экспериментальных данных по методике, описанной в [13].

Терагерцовые измерения. Измерения в терагерцовом диапазоне частот проводились с использованием ТГц-спектрометра во временной области «T-spec» производства EKSPLA. Подробное описание экспериментальной установки представлено в [14]. Измерения комплексного коэффициента прохождения плоской волны, при нормальном падении на плоскопараллельный образец в свободном пространстве, проводились в диапазоне частот 0.2-1.0 ТГц. Диэлектрическая проницаемость затем рассчитывалась по методике [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов диэлектрической проницаемости на основании полученных экспериментальных данных в низкочастотном, микроволновом и ТГц-диапазонах представлены на рис. 1 (a), (b), (c), соответственно [11]. На рис. 1 наблюдается хорошая согласованность между экспериментами в разных частотных диапазонах. Общий и универсальный результат для всех частотных диапазонов можно сформулировать следующим образом. На рис. 1 хорошо видно, что термическая деградация в масляной среде приводит к уменьшению как вещественной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости во всех частотных диапазонах. Ультрафиолетовое и термическое старение в воздушной среде, наоборот, приводят к увеличению значений диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

Анализ рис. 1 показывает, что УФ-старение оказывает наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость образцов ХК на низких частотах, а термическая деградация - в микроволновом и терагерцовом диапазонах. Пропитка маслом оказывает незначительное влияние на спектры диэлектрической проницаемости, особенно на высоких частотах.

Рассмотрим более подробно зависимости ε для каждого частотного диапазона. Квазистатические значения диэлектрической проницаемости ХК находятся в соответствии с более ранними исследованиями [3, 4]. Из низкочастотных спектров на рис. 1 (a) видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости уменьшается с частотой. Мнимая часть ε в целом увеличивается. Это типичное квазидебаевское поведение, характерное для полимеров в низкочастотном диапазоне. В частности, уменьшение реальной части диэлектрической проницаемости с частотой напрямую связано с дебаевской релаксацией, вызванной задержкой ориентации диполей в высокочастотном осциллирующем электрическом поле [15, 16].

Термическая деградация и УФ-старение на воздухе приводят к увеличению значений диэлектрической проницаемости во всех рассматриваемых диапазонах частот. Это объясняется тем, что при воздействии высоких температур или УФ-излучения на воздухе в ХК образуются полярные карбоксильные и гидроксильные группы, обладающие высокой поляризуемостью [17]. В этом случае эффективная диэлектрическая проницаемость материала возрастет. Из рис. 1 (a) видно, что в низких частотах ультрафиолетовая деградация оказывает

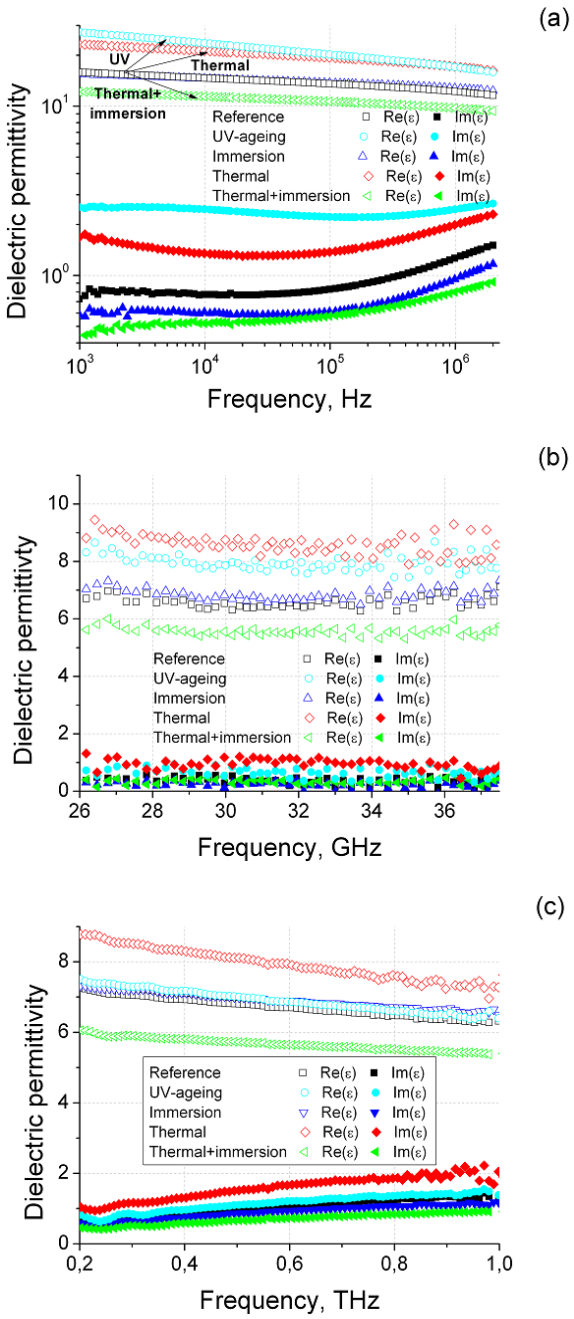


Рис. 1. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости материалов ХК в низких частотах (a) в Ka-диапазоне (b) и в терагерцовом диапазоне (c)

Fig. 1. Frequency dependence of dielectric permittivity ε of CR materials in low frequency (a) in the Ka-band (b) and in terahertz range (c)

наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость. Между тем, диэлектрическая проницаемость образцов, подверженных воздействию УФ, наиболее интенсивно уменьшается с частотой по сравнению с другими образцами. При частотах выше 1 МГц значения Re(ε) образцов, подвергшихся УФ- и термической деградации, становится сопоставимым.

Анализ рис. 1 (b) показывает, что исследуемые образцы имеют практически постоянную диэлектрическую проницаемость в диапазоне 26–37 ГГц. Это хорошо согласуется со многими предыдущими исследованиями диэлектрических материалов [18], которые обычно обладают слабой дисперсией в этом относительно узком диапазоне частот. Аналогично результатам в низкочастотной области термическое воздействие и УФ-старение на воздухе приводят к увеличению значений ε. Стоит отметить, однако, что в микроволновом диапазоне термическая деградация оказывает наибольшее влияние на значения диэлектрической проницаемости.

Общий характер частотных зависимостей ε, который наблюдался на низких частотах и в микроволновом диапазоне, также сохраняется и в терагерцовой области (рис.1 (c)). Важно отметить, что рост Im(ε) на таких высоких частотах делает материал ХК хорошо поглощающим и непрозрачным для электромагнитных волн. В этом диапазоне УФ-старение, а также пропитка маслом образцов ХК приводят к незначительному увеличению их значений диэлектрической проницаемости. Образцы, подверженные термическому старению на воздухе и в масле, имеют повышенную и пониженную диэлектрическую проницаемость в терагерцовом диапазоне, соответственно.

Заключение

Широкий спектр применений материалов на основе ХК требует эффективных, компактных способов диагностики их старения и деградации. Как показано выше, измерения ε в широком диапазоне частот может могут быть источником важной и полезной информации о деградации материала.

Результаты, полученные на основе методов широкополосной диэлектрической спектроскопии, представленные в данной работе, позволяют установить связь между деградацией ХК и изменением его диэлектрической проницаемости. Для случая термической деградации в масляной среде масле наиболее вероятными механизмами деградации являются набухание и экстракция пластификатора в сочетании с химическими механизмами, такими как реакции дегидрохлорирования. В случае термической и УФ деградации на воздухе наиболее вероятным является механизм образования полярных карбоксильных и гидроксильных групп. Установлено, что в диапазоне частот 1 кГц - 1,0 ТГц термическое деградация ХК в масляной среде приводит к уменьшению как вещественной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Ультрафиолетовое и термическое воздействие на ХК на воздухе, наоборот, приводит к увеличению диэлектрической проницаемости образцов.

Библиографические ссылки / References

1.Siti Zuliana Salleh, Hana Ismail, and Zulki i Ahmad. The effect of pre-and post-electron beam irradiation on the properties of nr/rcr blends. In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing 2017; 1865: 040020.
2. A Saritha Chandran and Sunil K Narayanankutty. An elastomeric conducting composite based on polyaniline coated nylon rubber and chloroprene rubber. *European Polymer Journal* 2008; 44(7): 2418-2429.
3. Kuwahara H., Sudo S., Iijima M., and Ohya S. Dielectric properties of thermally degraded chloroprene rubber. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95(12): 2461-2466.
4. Das A., Ghosh A.K., and Basu D.K. Evaluation of physical and electrical properties of chloroprene rubber and natural

rubber blends. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 2005; 58(5): 230-238.
5. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Poushali Bhawal, Shek. Mahammad Nasim Ali, and Narayan Chandra Das. Superior electromagnetic interference shielding effectiveness and low percolation threshold through the preferential distribution of carbon black in the highly exible polymer blend composites. *Polym. Compos.* 2019.
6. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Krishnendu Nath, and Narayan Ch Das. Investigation of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of preferentially distributed conductive filler in highly flexible polymer blends nanocomposites. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing* 2019; 118: 75-89.
7. Subhadip Mondal, Lalatendu Nayak, Mostafizur Rahaman, Ali Aldalbahi, Tapan K. Chaki, Dipak Khastgir, and Narayan Ch Das. An effective strategy to enhance mechanical, electrical, and electromagnetic shielding effectiveness of chlorinated polyethylene-carbon nanofiber nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2017; 109: 155-169.
8. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Krishnendu Nath, and Narayan Ch Das. Prediction of electrical conductivity, double percolation limit and electromagnetic interference shielding effectiveness of copper nanowire filled exible polymer blend nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2019; 164: 559-569.
9. Subhadip Mondal, Sabyasachi Ghosh, Sayan Ganguly, Poushali Das, Revathy Ravindren, Subhashis Sit, et al. Highly conductive and exible nanostructured carbon-based polymer nanocomposites with improved electromagnetic-interference-shielding performance. *Materials Research Express* 2017; 4(10): 105039.
10. Rubber compound 70-075-12, Gumian ltd., Lod, Israel.
11. Sela R., Bychanok D., Padrez Y., Adamchuk D., Ksenevich V., Naveh N. et al. Electromagnetic properties of chloroprene rubber after long-term ultraviolet ageing, oil immersion and thermal degradation. *Materials Research Express*. 2019; 6(7): 075327.
12. Bychanok D., Gorokhov G., Meisak D., Plyushch A., Kuzhir P., Sokal A., et al. Exploring carbon nanotubes/$BaTiO_3$/Fe_3O_4 nanocomposites as microwave absorbers. *Progress in Electromagnetics Research* C 2016; 66: 77-85.
13. Standard test method for measuring relative complex permittivity and relative magnetic permeability of solid materials at microwave frequencies. ASTM d5568-08, 2009.
14. Bychanok D., Angelova P., Paddubskaya A., Meisak D., Shashkova L., Demidenko M., et al. Terahertz absorption in graphite nanoplatelets/polylactic acid composites. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2018; 51(14):145307.
15. Andrew K Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1999; 32(14): R57.
16. Bychanok D., Kuzhir P., Maksimenko S., Bellucci S., and Christian Brosseau. Characterizing epoxy composites filled with carbonaceous nanoparticles from dc to microwave. *Journal of Applied Physics* 2013; 113(12): 124103.
17. Ehsani M., Borsi H., Gockenbach E., Morshedian J., Bakhshandeh G.R., and Shayegani A.A. Effect of aging on dielectric behavior of outdoor polymeric insulators. In Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on, IEEE, 2004; 1: 312-315.
18. Bill Riddle, James Baker-Jarvis, and Jerzy Krupka. Complex permittivity measurements of common plastics over variable temperatures. IEEE Transactions on Microwave theory and techniques 2003; 51(3): 727-733.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СЛОЖНОГО СОСТАВА ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.С. Жидик[1), 2)], А.А. Чистоедова[1)], Е.В. Жидик[1)], Т.И. Данилина[1)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, Томск, Россия, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru, ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, danti123@mail.ru*
[2)]*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, пл. Академика Зуева 1, Томск, Россия*

В работе приведены результаты исследования механизма формирования стехиометрических соединений тонких пленок сложного состава, формируемых методом ионно-плазменного распыления в среде активных газов. Исследуется кинетика образования и роста пленок сложного состава, исследуется изменение характеристик формируемых на основе тонких пленок элементов микроэлектроники при их электронно-ионной бомбардировке.

Ключевые слова: ионно-плазменные методы осаждения; пленки сложного состава; образование оксидных и нитридных соединений.

THE ION-PLASMA ELECTRON-ION BOMBARDMENT INFLUENCE ON THE COMPLEX FILMS' FORMATION PROCESS AND PROPERTIES

Yu.S. Zhidik[1), 2)], A.A. Chistoedova[1)], E.V. Zhidik[1)], T.I. Danilina[1)]
[1)]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., Tomsk, Russia, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru, ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, danti123@mail.ru*
[2)]*V.E. Zueva Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Academician Zuev Sq., Tomsk, Russia*

The paper presents the results of the study on the stoichiometric compounds formation mechanism of complex thin films formed with ion-plasma sputtering in the reactive gases environment. The kinetics of the complex films formation and growth is studied, and the change in characteristics of microelectronics elements formed on the basis of thin films during their electron-ion bombardment is investigated. As a result of the conducted research, it was established that, during ion-plasma sputtering on metal targets in the reactive gases environment, the formation of final compounds occurs on the substrate receiving atoms and ions of the metal and also molecules and ions of the working atmosphere gas. It was established that, in the complex thin films deposition process done by the ion-plasma methods, the substrate temperature significantly increases even at low discharge power. At the same time, directly heating the substrate to form stoichiometric complex films plays the most important role in contribution to the formation of the crystalline phase. However, the plasma effect is manifested not only in the heating of the substrate surface but also in the appearance of a negative potential on it. It was concluded that the films' formation of with ion-plasma methods is accompanied, on the one hand, by a negative impact of electron-ion bombardment on the substrate with a growing film, and on the other hand, low-energy electron-ion bombardment contributes to the formation of stoichiometric films.

Keywords: ion-plasma deposition methods; films of complex composition; the formation of oxide and nitride compounds.

Введение

В настоящее время для получения пленок сложного состава большой интерес представляют ионно-плазменные методы, которые позволяют при варьировании технологических параметров получать пленки различных модификаций и состава для широкой области применения [1].

Основным недостатком ионно-плазменных методов является негативное воздействие плазмы газового разряда, обусловленная интенсивной электронно-ионной бомбардировкой осаждаемых пленок. Это может приводить к пробою диэлектрических пленок, образованию подвижного заряда, увеличению фиксированного заряда и плотности поверхностных состояний [2, 3]. Электронно-ионная бомбардировка также негативно сказывается и на характеристиках используемых гетероэпитаксиальных структур пониженной размерности, образуя в них радиационные дефекты, являющихся причиной деградации [4, 5]. При этом, степень воздействия электронно-ионной бомбардировки зависит от способа реализации методов получения пленок [6].

В данной работе рассматривается и обобщаются результаты исследования механизма формирования стехиометрических соединений тонких пленок сложного состава, формируемых методом ионно-плазменного распыления в среде активных газов. Исследуется кинетика их роста, приводятся результаты исследований изменения свойств тонких пленок и подложек при проведении ионно-плазменных процессов, а также исследуется изменение характеристик формируемых на основе тонких пленок элементов микроэлектроники при их электронно-ионной бомбардировке.

Исследование механизма образования соединений сложного состава

Первые проводимые авторами исследования были связаны с разработкой методов ионно-

плазменного распыления на основе пенинговской разрядной системы и магнетронной системы распыления, с помощью которых отрабатывались технологии получения изолирующих и проводящих пленок сложного состава [7]. Пленки сложного состава оксидных и нитридных соединений кремния и алюминия формировались методом ионно-плазменного распыления мишеней в среде активных газов (реактивное ионно-плазменное распыление).

Механизм образования соединений исследовался при распылении мишеней Si и Al в среде кислорода и азота путем анализа состава распыленных частиц с помощью модифицированного радиочастотного масс-спектрометра, а также методом оптической спектроскопии [8]. При изучении состава распыленных частиц масс-спектрометром как в нейтральном, так и в ионизованном виде было показано наличие атомов и ионов материалов катодов Si и Al. Однако при распылении кремния в атмосфере кислорода пик ионов окиси кремния SiO^+ в три раза превышает пик ионов кремния Si^+.

Изучение плазмы с помощью оптической спектроскопии показало наличие полос азота и кислорода, а также атомарных линий кремния и алюминия. Полос, соответствующих молекулам SiN, SiO, AlN, AlO, не обнаружено. Следовательно, образование соединений Si_3N_4, AlN, Al_2O_3 происходит на подложке, куда поступают атомы и ионы кремния или алюминия, а также молекулы и ионы реактивного газа. В случае распыления мишени кремния в атмосфере кислорода распыляется как атомы Si, так и SiO. Доокисление до SiO_2 также происходит на подложке.

Такую разницу в механизме образования соединений можно объяснить, приняв во внимание энергию разрыва связей Si-O (8.2 эВ), Si-N (5.2 эВ), Al-O (5.2 эВ), Al-N (3.69 эВ). Как известно, под действием ионной бомбардировки может изменяться состав поверхности мишени (катода), а именно, происходит внедрение ионов распыляющего газа с образованием связей между внедренными ионами и атомами мишени [9, 10]. При последующем распылении образовавшегося соединения может произойти разрыв связей, особенно если энергия разрыва связи мала, как в случае AlN, AlO, SiN, и на подложку будут поступать атомарные частицы Al или Si. В случае же высокой энергии связи, например SiO, молекулярные частицы составляют значительную или большую часть всего распыленного материала. Во всех этих случаях процессы на подложке играют важную роль в формировании пленок сложного состава.

Механизм образования пленок сложного состава в условиях воздействия плазмы

Не смотря на пагубное влияние электронно-ионной бомбардировки на параметры полупроводниковых гетероэпитаксиальных структур большое количество научных работ сообщает о перспективах осаждения тонкопленочных покрытий в условиях стимулирования роста ионным ассистированием. Так, в работе [11] отмечается, что введение ионной обработки в процесс магнетронного напыления приводит к росту поликристаллических пленок оксида индия уже при температуре подложек 50°C. В связи с этим особый интерес вызывает изучение механизма образования пленок сложного состава в условиях воздействия плазмы газового разряда.

В рамках таких исследований было установлено, что при увеличении мощности пенинговского разряда и при приближении подложки к разрядной камере существенно возрастает температура подложки. Даже при малой мощности разряда (W_p = 1.9 Вт/см^2) температура подложки увеличивается от 50°C до 350°C при приближении подложки к разряду с расстояния 20 мм до границы плазмы газового разряда. Время установления температуры до конечной не превышает 15 мин. Нагрев подложки может быть приписан совместному влиянию электронно-ионной бомбардировки и излучению плазмы. Однако последнее дает больший вклад в нагрев, поскольку известно, что в пеннинговском разряде до 70% мощности, выделенной на аноде, переносится излучением плазмы [10].

Степень электронно-ионной бомбардировки определяется энергией частиц, поступающих на подложку, и их количеством. Для определения этих величин нами использованы зондовые вольтамперные характеристики, полученные с помощью ленгмюровскго зонда, расположенного вблизи подложки [12]. Средняя измеренная таким способом энергия электронов для устройств на основе пенинговского разряда при разрядном напряжении (600 – 800) В составила 20 эВ, а величина плавающего потенциала составила 90 В. В магнетронных распылительных системах энергия электронов, попадающих на подложку, измеренная таким же способом составила порядка 300 эВ.

Влияние электронно-ионной бомбардировки на тонкопленочные и полупроводниковые структуры изучалось в МДМ- и МДП-конденсаторах. Диэлектриком конденсаторов служили пленки нитрида кремния, полученные путем распыления кремниевых катодов в пеннинговской газоразрядной камере в атмосфере азота при давлении $(2\text{-}5)\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. В качестве обкладок использовались пленки алюминия, осажденные термовакуумным испарением.

Различная степень воздействия плазмы на свойства пленок обеспечивалась изменением расстояния подложки до границы плазмы газового разряда. Параметры МДМ-конденсаторов оставались практически неизменными при той интенсивности электронно-ионной бомбардировки, которая имеет место в пеннинговской газоразрядной камере в случае изолированной подложки, находящейся под плавающим потенциалом.

Более существенное влияние оказывает электронно-ионная бомбардировка на характеристики МДП-конденсаторов. Нами исследовалось влияние электронной бомбардировки на свойства границы раздела кремний-нитрид кремния. С этой целью были получены вольт-фарадные характеристики для случая плавающего потенциала на подложке и подложки, находившейся под потенциалом анода (рис. 1). Видно, что увеличение интенсивности электронной бомбардировки (кривая 2) приводит к появлению на границе раздела большого положительного заряда и к увеличению плотности поверхностных состояний. Отжиг в вакууме значительно

снижает плотность поверхностных состояний, однако, положительный заряд не уменьшается.

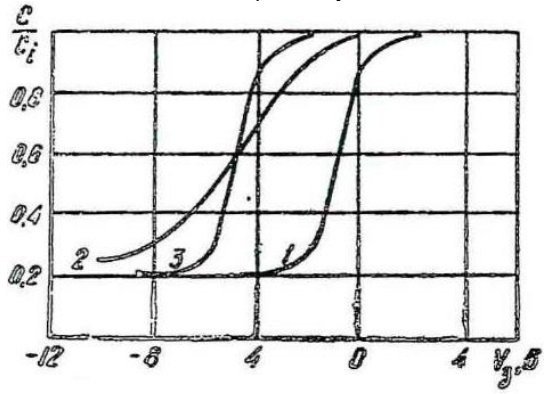


Рис. 1. Влияние электронно-ионной бомбардировки подложки на вольт-фарадную характеристику структуры: 1 – подложка под плавающим потенциалом; 2 – подложка под потенциалом анода; 3 – образец 2 после отжига в вакууме

Fig. 1. The influence of electron-ion bombardment of the substrate on the capacitance-voltage characteristic of the structure: 1 - substrate under a floating potential; 2 - substrate under the potential of the anode; 3 - sample 2 after vacuum annealing

Положение кривой 2 зависит от частоты измерения, сдвигаясь в сторону больших отрицательных напряжений при уменьшении частоты. После отжига частотная дисперсия исчезает. Величина положительного заряда на границе $Si\text{-}Si_3N_4$ уменьшается при уменьшении плотности тока на подложке (рис. 2).

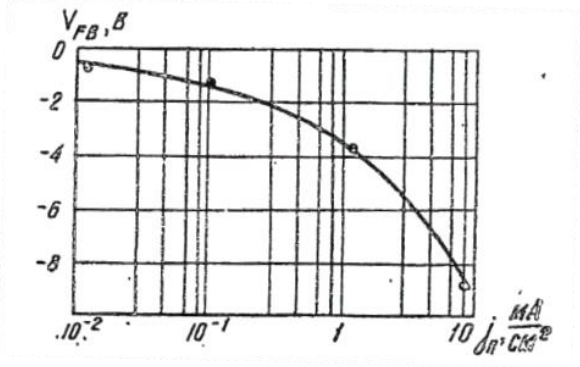


Рис. 2. Зависимость напряжения плоских зон от плотности тока на подложку (подложка находится под потенциалом анода)

Fig. 2. The dependence of the voltage of flat zones on the current density on the substrate (the substrate is under the potential of the anode)

Интенсивная электронная бомбардировка способствует появлению значительного гистерезиса вольт-фарадных характеристик, который особенно заметен при скорости изменения смещения 50 В/с. Вид петли гистерезиса характерен для случая захвата электронов на глубокие ловушки в диэлектрике [13], образовавшиеся, по-видимому, в результате электронной бомбардировки.

Установлены отличия в формировании реактивно распыленных пленок нитрида кремния на подложке при наличии и отсутствии электронно-ионной бомбардировки. В последнем случае использовалась электрически соединенная с анодом сетка, с помощью которой практически устраняли поток заряженных частиц на подложку. При формировании реактивно распыленных пленок нитрида кремния, как показали масс-спектрометрические исследования, на подложку с распыляемой мишени поступают отдельные атомы кремния, азота и небольшая доля соединения Si-N. Одновременно на ней адсорбируются молекулы рабочего газа азота, а также небольшие количества кислорода и воды, которые всегда присутствуют в рабочей камере. Известно, что азот адсорбируется на кремнии физически, поэтому непосредственная реакция на подложке между молекулярным азотом и кремнием затруднена. Она облегчается, как было нами предположено в [13], за счет диссоциации, возбуждения и ионизации молекулярного азота при бомбардировке низкоэнергетичными электронами. Образование же связи Si-O возможно за счет химического взаимодействия молекулярного кислорода с кремнием. Однако обычно содержание окисла в пленках нитрида кремния мало и зависит от условий осаждения. При устранении электронно-ионной бомбардировки количество связи Si-O в пленках увеличивается, что фиксировалось по смещению пика поглощения в ИК-спектре.

Таким образом, бомбардировка низкоэнергетичными частицами инициирует прохождение реакции образования нитридных соединений на подложке, а полное устранение электронно-ионной бомбардировки приводит к нарушению стехиометрии в сторону формирования оксинитридных пленок. В тоже время интенсивная бомбардировка электронами и ионами вызывает появление в пленках дефектов, а также ухудшение границы раздела кремний-нитрид кремния.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при ионно-плазменном распылении металлических мишеней в среде активных газов образование конечных соединений (Si_3N_4, AlN, Al_2O_3) происходит именно на подложке, когда поступают атомы и ионы металлов, а также молекулы и ионы газа рабочей атмосферы.

Установлено, что формирование пленок ионно-плазменными методами сопровождается, с одной стороны, негативным воздействием электронно-ионной бомбардировки на подложку с растущей пленкой, а с другой стороны, низкоэнергетичная электронно-ионная бомбардировка способствует формированию пленок стехиометрического состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.

Библиографические ссылки

1. Aderhold J., Davydov V. Yu., Fedler F., Klausing H., Mistele D., Rotter T. и др. InN thin films grown by metalorganic molecular beam epitaxy on sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* 2001; 222: 701-706.
2. Ham M., Lou K. A. Diamond-like carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, film characteristics, and applications *J. Vac. Sci. Technol* 1990; 8(3) 2143-2148.

3. Великовский Л.Э., Красовицкий Д.М., Мокеров В.Г., Погорельский Ю.В., Соколов И.А., Степанов М.В., и др. Технология полевых транзисторов на GaN с использованием процессов реактивного ионного травления. В кн.: Копьев П.С., редактор. Материалы 1-й всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы». (01-02 ноября 2001 года), г. Москва. Москва: издательство МГУ им. Ламоносова; 2001. С. 26-27.
4. Bitner L.R., Vedernikov V.A., Danilina T.I., Manyakhina G.V. Effect of electron-ion bombardment on the growth of dielectric films in reactive sputtering. *Russian Physics Journal* 1976; 19(12): 11-15.
5. Жидик Ю.С., Троян П.Е. Технология формирования покрытий на светодиодных гетероструктурах методом магнетронного распыления на примере нанесения пленок ITO. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2014; 34(4): 52-55.
6. Марков Л. К., Смирнова И. П., Павлюченко А. С., Аракчеева Е. М., Кулагина М. М. Отражающий p−контакт на основе тонких пленок ITO для флип-чип светодиодов AlGaInN. *Физика и техника полупроводников* 2009; 43(11): 1564—1569.
7. Данилина Т. И., Троян П. Е., Сахаров Ю. В., Жидик Ю. С. Ионно-плазменные методы получения наноструктур. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2017; 20(3): 40-45.
8. Битнер Л.Р., Данилина Т.И. Исследование процесса реактивного катодного распыления. *Микроэлектроника* 1979; 8(1): 71-73.
9. Вольпяс В.А., Тумаркин А.В., Михайлов А.К., Козырев А.Б., Платонов Р.А. Ионно-плазменное осаждение оксидных пленок с измененным стехиометрическим составом: эксперимент и моделирование. *Письма в ЖТФ* 2016; 42(14): 87-93.
10. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. Москва: Атомиздат; 1972. 304 с.
11. Крылов П.Н., Закирова Р.М., Федотова И.В., Гильмутдинов Ф.З. Влияние ионной обработки на свойства пленок In_2O_3:Sn. *Физика и техника полупроводников* 2013; 47(6): 859-863.
12. Битнер Л.Р. Вакуумная и плазменная электроника. Томск: ТУСУР; 2007. 148 с.
13. Воробьев Г. А., Данилина Т.И., Кривощеков В.П., Смирнова К.И., Шандра З.А. Свойства пленок нитрида кремния. *Изв. АН СССР, неорганические материалы* 1974; 10: 1972-1974.

References

1. Aderhold J., Davydov V. Yu., Fedler F., Klausing H., Mistele D., Rotter T. i dr. InN thin films grown by metalorganic molecular beam epitaxy on sapphire substrates. J. Cryst. Growth 2001; 222: 701-706.
2. Ham M., Lou K. A. Diamond-like carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, film characteristics, and applications J. Vac. Sci. Technol 1990; 8(3) 2143-2148.
3. Velikovskiy L.E., Krasovitskiy D.M., Mokerov V.G., Pogorel'skiy Yu.V., Sokolov I.A., Stepanov M.V., i dr. Tekhnologiya polevykh tranzistorov na GaN s ispol'zovaniem protsessov reaktivnogo ionnogo travleniya. V kn.: Kop'ev P.S., redaktor. Materialy 1-y vserossiyskoy konferentsii «Nitridy galliya, indiya i alyuminiya - struktury i pribory». (01-02 noyabrya 2001 goda), g. Moscow. Moscow: izdatel'stvo MGU im. Lamonosova; 2001. S 26 – 27. (In Russian).
4. Bitner L.R., Vedernikov V.A., Danilina T.I., Manyakhina G.V. Effect of electron-ion bombardment on the growth of dielectric films in reactive sputtering. Russian Physics Journal 1976; 19(12): 11-15.
5. Zhidik Yu.S., Troyan P.E. Tekhnologiya formirovaniya pokrytiy na svetodiodnykh geterostrukturakh metodom magnetronnogo raspyleniya na primere naneseniya plenok ITO. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki 2014; 34(4): 52-55. (In Russian).
6. Markov L. K., Smirnova I. P., Pavlyuchenko A. S., Arakcheeva E. M., Kulagina M. M. Otrazhayushchiy p−kontakt na osnove tonkikh plenok ITO dlya flip-chip svetodiodov AlGaInN. Fizika i tekhnika poluprovodnikov 2009; 43(11): 1564—1569. (In Russian).
7. Danilina T. I., Troyan P. E., Sakharov Yu. V., Zhidik Yu. S. Ionno-plazmennye metody polucheniya nanostruktur. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki 2017; 20(3): 40-45. (In Russian).
8. Bitner L.R., Danilina T.I. Issledovanie protsessa reaktivnogo katodnogo raspyleniya. Mikroelektronika 1979; 8(1): 71-73. (In Russian).
9. Vol'pyas V.A., Tumarkin A.V., Mikhaylov A.K., Kozyrev A.B., Platonov R.A. Ionno-plazmennoe osazhdenie oksidnykh plenok s izmenennym stekhiometricheskim sostavom: eksperiment i modelirovanie. Pis'ma v ZhTF 2016; 42(14): 87-93. (In Russian).
10. Gabovich M.D. Fizika i tekhnika plazmennykh istochnikov ionov. Moscow: Atomizdat; 1972. 304 s. (In Russian).
11. Krylov P.N., Zakirova P.M., Fedotova I.V., Gil'mutdinov F.Z. Vliyanie ionnoy obrabotki na svoystva plenok In_2O_3:Sn. Fizika i tekhnika poluprovodnikov 2013; 47(6): 859-863. (In Russian).
12. Bitner L.R. Vakuumnaya i plazmennaya elektronika. Tomsk: TUSUR; 2007. 148 s. (In Russian).
13. Vorob'ev G. A., Danilina T.I., Krivoshchekov V.P., Smirnova K.I., Shandra Z.A. Svoystva plenok nitrida kremniya. Izv. AN SSSR, neorganicheskie materialy 1974; 10: 1972-1974. (In Russian).

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiHfZrVNb

С.В. Константинов[1)], А.Д. Погребняк[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, mymail3000@tut.by*
[2)]*Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина*

Рассмотрен и проанализирован новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия на их основе. Приведено теоретическое обоснование актуальности их разработки и создания. Проведен теоретический расчет параметров высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb. Исследованы структурно-фазовые характеристики сформированного на основе данного сплава наноструктурированного покрытия (TiHfZrVNb)N. Теоретическая модель, предложенная для анализа характеристик однофазных высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе, подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав TiHfZrVNb; наноструктурированное покрытие (TiHfZrVNb)N; структура; фазовый состав; энтропия смешения; энтальпия смешения.

PHASE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED NITRIDE COATINGS BASED ON THE HIGH-ENTROPY ALLOY TiHfZrVNb

Stanislav V. Konstantinov[1)], Alexander D. Pogrebnjak [2)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, mymail3000@tut.by*
[2)]*Sumy State University, 40007 Sumy, Ukraine*

A new class of materials - high-entropy alloys and coatings based on them is considered and analyzed. Theoretical substantiations of the urgency of their development and creation are given. A theoretical calculation of the parameters of the high-entropy alloy TiHfZrVNb was carried out. The structural-phase characteristics of the nanostructured coating (TiHfZrVNb)N formed on the basis of this alloy are studied. The theoretical model proposed for analyzing the characteristics of single-phase high-entropy alloys and coatings based on them has been confirmed experimentally.

Keywords: high-entropy alloy TiHfZrVNb; nanostructured coating (TiHfZrVNb)N; structure; phase composition; entropy of mixing; enthalpy of mixing.

Введение

Высокоэнтропийными являются сплавы, состоящие из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5–35 ат. %. Такое определение было дано впервые в 2004 году Йехом (Yeh) и др. [1]. Традиционные сплавы обычно состоят из основного элемента и легирующих, каждый из которых по отдельности изменяет структурные характеристики материала для достижения нужных эксплуатационных свойств. В такой парадигме было разработано многообразие сталей, сплавов алюминия, титана, никеля и прочих. При разработке концепции высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) ученые руководствовались термодинамическими характеристиками сплава как замкнутой системы и влиянием этих характеристик на структуру и эксплуатационные свойства сплавов. В частности, речь идет об энтропии смешения ΔS_{mix} и энтальпии смешения ΔH_{mix} [2]. В соответствии с уравнением Больцмана энтропия определяется как:

$$S = k \cdot \ln w, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$,
w — число равновесных микросостояний, посредством которых возможна реализация макросостояния.

Важнейшим параметром при образовании твердого раствора является свободная энергия Гиббса [3]:

$$G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (2)$$

где G — разность свободных энергий жидкого расплава и затвердевшей фазы,
ΔH_{mix} — энтальпия смешения,
ΔS_{mix} — энтропия смешения,
T — температура.

Если среди всех возможных состояний фаза твердого раствора имеет минимальную свободную энергию, то наиболее вероятно образование именно твердого раствора как единственной фазы системы. Из уравнений следует, что при увеличении числа элементов в сплаве энтропия смешения изменяется по логарифмическому закону, как это изображено на рисунке 1.

При высокой энтропии смешения наиболее вероятно образование одной фазы неупорядоченного твердого раствора либо с ОЦК, либо с ГКЦ решеткой, иных типов кристаллических решеток пока получить не удалось. При высокой отрицательной энтальпии смешения возможно образовании сложной многофазной структуры с выделениями интерметаллидов и упорядоченных фаз при кристаллизации расплава [4].

Однако влияние энтальпии смешения не так однозначно: при ее высоком положительном значении

меньше степень смешения, что приводит к сегрегации элементов в сплаве. Лишь нулевое или малое значение энтальпии смешения способствует случайному распределению атомов в узлах кристаллической решетки и формированию неупорядоченного твердого раствора [5].

Кроме рассмотренных термодинамических параметров важную роль в формировании структуры высокоэнтропийных сплавов играет концентрация валентных электронов, обозначаемая в литературе VEC, и соотношения атомных радиусов элементов в сплаве — δ [6].

Исследователи выделяют 4 основные особенности ВЭС [3-5]:

1) высокая энтропия смешения;
2) искажение кристаллической решетки;
3) замедленная диффузия;
4) эффект перемешивания.

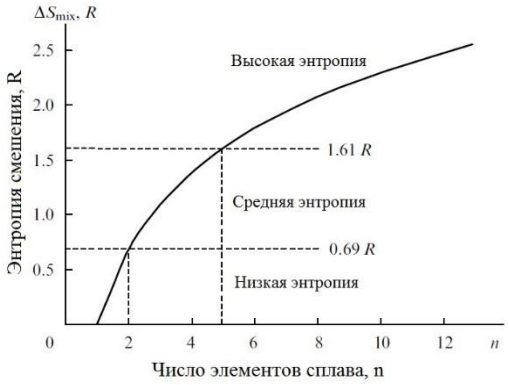


Рис. 1. Зависимость энтропии смешения сплава от числа составляющих элементов [5]

Fig. 1. The dependence of the alloy entropy of mixing on the number of constituent elements

Теоретический расчет параметров высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb

При формировании однофазных нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) чрезвычайно важным является знание специфических параметров мишеней из ВЭС. Как указывается в литературе [3], расчет термодинамических характеристик и соотношений физических свойств элементов ВЭС позволяет с высокой точностью предсказать фазовый состав, стабильность и тип кристаллической решетки сплава.

Энтропия смешения, исходя из уравнения Больцмана, описывается выражением

$$\Delta S_{mix} = -R\sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, c_i — концентрация *i*-ого элемента сплава.

Увеличение энтропии смешения приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса сплава и, следовательно, к увеличению стабильности твердого раствора, в соответствии с уравнением Гиббса

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (4)$$

где ΔG_{mix} — потенциал Гиббса, ΔH_{mix} — энтальпия смешения, T — температура.

Исходя из литературных данных, ΔS_{mix} для ВЭС обычно находится в диапазоне 12–19 Дж/моль·К. Благодаря высокой конфигурационной энтропии смешения, ВЭС, как правило, являются твердыми растворами с ГЦК или ОЦК кристаллическими решетками. Однако, чтобы избежать появления иных фаз, таких как интерметаллиды, фазы Лавеса, аморфные фазы и прочие, была разработана теория Ω-параметра [6]. Ω-параметр определяется выражением

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (5)$$

где T_m — температура плавления сплава, которую можно определить выражением

$$T_m = \sum_{i=1}^{n} c_i (T_m)_i, \quad (6)$$

где $(T_m)_i$ — температуры плавления каждого элемента сплава.

Энтальпия смешения сплава (ΔHmix) определяется по формуле

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j\neq i}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (7)$$

где параметр Ω_{ij} каждой пары элементов сплава вычисляется в соответствии с выражением

$$\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}, \quad (8)$$

где ΔH_{mix}^{AB} — энтальпия смешения бинарного сплава AB. Данный параметр можно рассчитать по формулам и модели Миедемы [7].

Также важным параметром для формирования ВЭС является параметр δ, определяющий различие элементов сплава по атомным радиусам [4]. Он описывается выражением

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}, \quad (9)$$

где r_i — атомный радиус i-ого элемента сплава. $\bar{r}$ представляется выражением:

$$\bar{r} = \sum_{n=1}^{n} c_i r_i. \quad (10)$$

В соответствии с [3-5] ВЭС способны формировать твердые растворы без интерметаллидов и аморфной фазы при Ω≥1.1 и δ≤6.6. При выполнении условий –15 кДж/моль < ΔH_{mix} < 5 кДж/моль и δ≤4.6 формируется неупорядоченный твердый раствор.

Еще одним важным параметром в определении фазовой стабильности и фазового состава ВЭС является концентрация валентных электронов (VEC) [3-5]. VEC определяется выражением

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i (VEC)_i, \quad (11)$$

где $(VEC)_i$ — концентрация валентных электронов i-ого элемента.

Как указывается в [3], при VEC≥8 в сплаве формируется одна ГЦК фаза, при 6.87≤VEC≤8 в сплаве присутствует смесь ГЦК и ОЦК фаз, при VEC<6.87 в сплаве присутствует только одна фаза с ОЦК решеткой.

На основании приведенной теории были рассчитаны параметры ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, δ, VEC, Ω ВЭС TiHfZrVNb пяти различных составов, указанных в таблице 1. В данной таблице указаны элементные составы исходных мишеней, использованных для

нанесения покрытий (TiHfZrVNb)N. В таблице 2 приведены величины энтальпии смешения бинарных сплавов элементов ВЭС TiHfZrVNb, полученные в расчетах по модели Миедемы [7]. В таблице 3 приведены рассчитанные величины параметров ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, δ, VEC, Ω сплавов TiHfZrVNb различного состава.

Таблица 1. Элементные составы мишеней из сплава TiHfZrVNb

Table 1. Elemental compositions of targets made of alloy TiHfZrVNb

Образец	Концентрация элементов, ат. %				
	Ti	Hf	Zr	V	Nb
1	32.71	22.14	16.07	11.62	17.46
2	51.77	14	11.66	9.66	12.91
3	31.92	16.85	22.5	5.23	23.5
4	31.47	10.84	26.77	3.56	27.36
5	31.47	6.94	28.98	2.56	30.05

Таблица 2. Величины ΔH_{mix}^{AB}, рассчитанные по модели Миедемы [7]

Table 2. Values ΔH_{mix}^{AB} calculated using the Miedema model [7]

Элемент	Энтропия смешения элементов ΔH_{mix}^{AB}, кДж/моль			
	Hf	Zr	V	Nb
Ti	0	0	–2	2
Hf	–	0	–2	4
Zr	–	–	–	4
V	–	–	–	–1
Nb	–	–	–	–

По результатам проведенных расчетов следует, что сплав TiHfZrVNb указанных в таблице 2 составов действительно является высокоэнтропийным по критерию, указанному в работах [3-5]. Также выполняются условия Ω≥1.1 при δ≤6.6 и –15 кДж/моль < ΔH_{mix} < 5 кДж/моль, указанные в этих работах, необходимые для формирования неупорядоченного твердого раствора без интерметаллидных и аморфных фаз. Как видно из таблицы 3, для всех составов сплава TiHfZrVNb VEC<6.87, что указывает на то, что в сплаве будет присутствовать только одна фаза с ОЦК кристаллической решеткой. На основании анализа литературных данных [1-7] и проведенных расчетов можно предположить, что при нанесении нитридных покрытий с использованием мишеней из ВЭС TiHfZrVNb с ОЦК решеткой будет формироваться также однофазная структура с ГЦК кристаллической решеткой.

Таблица 3. Величины параметров ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, δ, VEC, Ω сплавов TiHfZrVNb различного состава

Table 3. Values ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, δ, VEC, Ω of TiHfZrVNb alloy of different composition

Сплав	ΔH_{mix}, кДж/моль	ΔS_{mix}, Дж/моль·К	δ	VEC	Ω
1	0.33	12.87	5.41	4.29	88.07
2	0.18	11.28	4.77	4.23	135.48
3	1.32	12.43	4.8	4.29	21.42
4	1.79	11.9	4.64	4.31	15.13
5	2.09	11.33	4.53	4.33	12.34

Результаты и их обсуждение

Покрытия (TiHfZrVNb)N были нанесены методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения (СВДО) с различным потенциалом смещения на подложке Ub и при различном парциальном давлении азота P в вакуумной камере [8]. Структура покрытий исследовалась методом рентгеноструктурного и фазового анализа на установке ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано [9].

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNb)N. Цифрами приведены номера образцов, указанные в таблице 2.

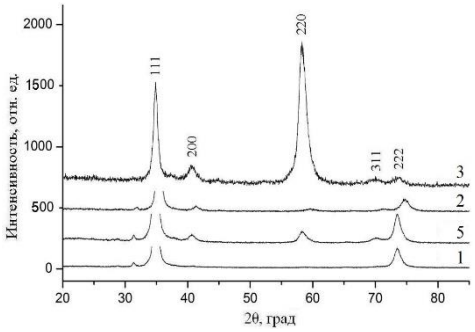


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNb)N

Fig. 2. X-ray diffraction patterns from coatings (TiHfZrVNb)N

Были зарегистрированы дифракционные рефлексы от следующих плоскостей: (111), (200), (220), (311), (222). Установлено, что в покрытиях (TiHfZrVNb)N присутствует одна фаза с ГЦК решеткой. Данная фаза представляет собой твердый раствор замещения на базе нитридов металлов IV, V групп таблицы Д.И. Менделеева с решеткой типа NaCl. Параметр решетки варьируется в диапазоне 0,436-0,443 нм в зависимости от элементного состава покрытий, как это указано в таблице 2. Различные положения пиков на дифрактограммах объясняются различным периодом кристаллической решетки покрытий с различным элементным составом – атомы Hf, Nb, Zr увеличивают параметр решетки, атомы Ti, V – уменьшают его [8, 9]. Для сравнения, при исследовании высокоэнтропийных сплавов (TiHfZrVNb) было установлено формирование ОЦК решетки с преимущественной ориентацией кристаллитов (110) [10]. Как отмечают исследователи данного типа сплавов, при создании нитридных покрытий из ВЭС формируется только ГЦК решетка [3, 5]. При этом все металлические элементы, составляющие покрытие, находятся в фазе твердого раствора [4].

Из рентгеновских дифрактограмм следует, что максимальной интенсивностью обладает рефлекс от плоскости (111) в образцах 1, 2 и 5, а у образца 3 максимальная интенсивность рефлекса от плоскости (220). Движущей силой ориентации кристаллитов является минимум свободной энергии системы. Наименьшей поверхностной энергией в ГЦК решетке обладают плоскости с ориентацией (200), наименьшей энергией упругой деформации обладают плоскости (111) [11]. Из этого следует, что преимущественная ориентация кристаллитов в наносимом покрытии формируется под воздействием термодинамической движущей силы, имеющей конечную цель достижения минимума свободной энергии. В зависимости от конкретного состава наносимого покрытия изменяется кинетика нанесения и изменяется преимущественная

ориентация кристаллитов – в образцах покрытий (TiHfZrVNb)N номер 1, 2, 5 – 111, в образце 3, у которого сумма концентраций тяжелых элементов Zr, Nb, Hf максимальна – 220.

Уширение дифракционных максимумов свидетельствует о наноструктурированности покрытий. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [8, 9] размер кристаллитов покрытий составил величину 240-250 нм. Однако установлено, что кристаллиты покрытия имеют развитую внутреннюю субструктуру, со средним размером блоков мозаики 30-50 нм. Наличие такой субструктуры покрытий из ВЭС в кристаллитах субмикронного размера отмечали также авторы работ [4, 5].

Заключение

Высокоэнтропийные сплавы являются принципиально новым классом материалов с уникальным комплексом физико-химических и механических свойств. Они способны проявлять сверхпластичность, повышенную прочность при высоких и низких температурах, повышенную усталостную прочность, повышенную жаропрочность, не имеют порога хладноломкости, обладают большей прочностью и микротвердостью по сравнению с традиционными сплавами сталей, алюминия, титана. Нитридные и карбонитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов, формируемые PVD методами, имеют однофазную наноструктуру, обладают повышенной микротвердостью, износостойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. Изучение и разработка данного уникального класса материалов и установление точных закономерностей влияния состава и параметров нанесения на конечные свойства является актуальной и весьма перспективной задачей современной физики твердого тела и материаловедения.

Установлено, что высокая энтропия системы (TiHfZrVNb)N стабилизирует формирование однофазной системы в виде неупорядоченного твердого раствора с ГЦК решеткой и предотвращает формирование интерметаллических соединений в процессе кристаллизации покрытия. Покрытия имеют структуру с размером кристаллитов 240-250 нм и со средним размером блоков мозаики 30-50 нм. Установлено, что увеличение напряжения смещения, подаваемого на подложку во время нанесения покрытия с –50 В до –110 В, приводит к измельчению кристаллитов формируемой пленки покрытия с 240–250 нм до 40–50 нм.

Таким образом, теоретическая модель, предложенная для анализа характеристик высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе подтверждена экспериментально.

Библиографические ссылки / References

1.Yeh J.W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.Y., Chin T.-S., Shun T.-T. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials* 2004; 6(5): 299–303.
2. Yeh J.W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum* 2007; 560: 9.
3. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. London: Elsevier, 2014. 213 p.
4.Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., et al. Microstructures and properties of high-entropy Alloys. *Progress in Materials Science* 2014; 61: 1–93.
5. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. – RUSS. CHEM. REV. 2014; 83(11): 1027–1061.
6. Jinhong P., Ye P. Thermodynamic analysis for microstructure of high-entropy alloys. *Rare Metal Materials and Engineering* 2013; 42(2): 232–237.
7. Tian F., Varga L.K., Chen N., Shen J., Vitos L. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness. *Intermetallics* 2015; 58: 1–6.
8. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pogrebnjak A.D. Influence of high-flux ion irradiation on the structure and mechanical properties of coatings made from nanostructured nitrides of high-entropy alloys (Ti, Hf, Zr, V, Nb). *Reports of the NAS of Belarus* 2015; 59(5): 24-30.
9.Komarov F.F., Pogrebnjak A.D., Konstantinov S.V. Radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings. *Technical Physics* 2015; 60(10): 1519-1524.
10. Pogrebnjak A.D. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions. *Materials Chemistry and Physics* 2014; 147: 1079–1091.
11. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films* 1991; 197: 117–128.

ВЛИЯНИЕ КОРОТКО-ИМПУЛЬСНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Al-Si-N, ОСАЖДЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА КРЕМНИЙ

Ф.В. Конусов, С.К. Павлов, А.В. Кабышев, А.Л. Лаук, Г.Е. Ремнев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, konusov@tpu.ru

Изучено влияние облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ в режиме коротко-импульсной имплантации (КИИ) дозами 3-600 МГр на оптические и электрические свойства пленок нитрида алюминия и нанокомпозитных покрытий на основе тройного соединения AlSiN, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из кремния. Определены энергетические и кинетические характеристики спектров поглощения, обусловленные радиационными дефектами (РД) и их простейшими комплексами, в зависимости от плотности энергии ионного пучка, от содержания кремния в покрытиях и от концентрации существующих до облучения ростовых дефектов. КИИ стимулирует частичный отжиг нестабильных РД и их комплексов на первой стадии облучения при дозах 3-30 МГр, их перераспределение и формирование термостабильных комплексов дефектов на второй стадии при дозах 20-600 МГр. Установлено влияние взаимодействия между локализованными в запрещенной зоне состояниями дефектов ростовой и радиационной природы на свойства. Дозовые зависимости оптических характеристик РД и энергетические характеристики спектров поглощения свидетельствуют о высокой радиационной стойкости покрытий. Радиационная стойкость покрытий обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов высокой концентрации на накопление РД, широкой запрещенной зоной нитридов и взаимодействием дефектов посредством обмена носителями заряда между их уровнями.

Ключевые слова: нанокомпозитное покрытие; спектры поглощения; радиационные дефекты; локализованное состояние; радиационная стойкость.

THE INFLUENCE OF THE SHORT-PULSE ION IMPLANTATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF NANO-COMPOSITE COATINGS Al-Si-N, DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING ON SILICON

Fedor Konusov, Sergey Pavlov, Alexander Kabyshev, Alexander Lauk, Gennady Remnev
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, konusov@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com, kabyshev@tpu.ru, remnev06@mail.ru

The effect of irradiation with carbon ions with an energy of 200 keV in the mode of short-pulse implantation (SPI) with doses of 3-600 MGy on the optical and electrical properties of aluminum nitride films and nanocomposite coatings based on the ternary compound AlSiN deposited by reactive magnetron sputtering on silicon substrates was studied. The energy and kinetic characteristics of the absorption spectra due to formation of radiation defects (RDs) and their simplest complexes, depending on the energy density of the ion beam and on the silicon content in the coatings and on the concentration of existing growth defects before irradiation, were determined. SPI stimulates the partial annealing of unstable RDs and their complexes at the first stage of irradiation at the doses of 3–30 MGy, their redistribution and formation of thermostable defect complexes at the second stage at the doses of 20-600 MGy. The influence of interaction between the energetic states of defects of growth and/or radiation nature localized in the band gap on the depth of property changes was established. The influence of competing processes of accumulation of RDs, their annihilation and formation of complexes from defects varied depending on the dose of ions and beam energy, determining the predominance of radiation or thermal annealing. The minimum concentration of growth defects and/or RDs, regardless of the composition of the coatings, was achieved by irradiation with doses of 10-30 MGy. Radiation sensitivity decreased with increasing of initial absorption of yje unirradiated materials in correlation with the change of the exposure parameters of SPI and the concentration of silicon in coatings. Dose dependences of optical and electrical characteristics, the rate of introduction of RDs and changes in the energy characteristics of the absorption spectra indicated a high radiation resistance of coatings. Radiation resistance of coatings is due to the limiting effect of growth defects having a high concentration on the accumulation of RDs, a wide band gap of nitrides and the interaction of defects through the exchange of charge carriers between their levels.

Keywords: nanocomposite coating; absorption spectra; radiation defects; localized state; radiation resistance.

Введение

Радиационная стойкость (РС) материалов в приборах твердотельной электроники исследуется по изменению их структурно-фазового состава, оптических и электрических свойств после воздействия излучений различного вида и последующего термического отжига. В зависимости от особенностей электронной структуры материалов используются мощные лазерные пучки, потоки γ-квантов, электронов, протонов, нейтронов и ионов. Повышение РС наблюдается при переходе к высокодисперсным поликристаллам и наноматериалам, границы которых обуславливают сток и аннигиляцию радиационных дефектов (РД). Широкозонные оксиды BeO, Al_2O_3, MgO и нитриды BN, AlN, Si_3N_4 имеют высокую РС. Перспективным является и тройное соединение AlSiN, которое обладает уникальными свойствами и наносится высокоскоростными методами магнетронного распыления на различные подложки [1-3]. Нанокомпозитные покрытия (НКП) на основе AlSiN состоят из двух и более разделенных фаз с нанокристаллической и аморфной структурой, что обеспечивает их высокую РС [4, 5]. НКП оптически прозрачны и представляют новый класс

покрытий для защиты диэлектрических материалов от излучений [4]. Оценку РС НКП целесообразно проводить по радиационной чувствительности (РЧ) оптических свойств при небольших дозах ионного облучения. Повышение РС связано с изучением свойств ростовых дефектов (РоД), существующих в материалах, их взаимодействия с РД и распределения их локализованных состояний (ЛС) в запрещенной зоне (ЗЗ) соединений. Коротко-импульсная имплантация (КИИ) ионов углерода позволяет изучить изменение оптических свойств НКП и оценить их РС [4, 5]. Однако полученные данные целесообразно детализировать и расширить.

Целью работы было исследование оптических характеристик РД и кинетики их накопления в НКП с различным композиционным составом при КИИ ионов углерода, установление влияние параметров облучения на распределение ЛС РоД и РД в ЗЗ, идентификация природы дефектов и определение их влияние на РС.

Результаты и их обсуждение

Кристаллические пленки c-AlN и НКП AlSiN90/10 (Al - 90 ат. %, Si - 10 ат. %), AlSiN70/30 (Al - 70 ат.%, Si - 30 ат.%), Al-Si-N4/96 (Al - 4 ат.%, Si - 96 ат.%) (толщина d = 1.3-3.2 мкм) осаждались на кремний реактивным магнетронным распылением. Облучение покрытий ионами углерода проводилось на ускорителе «ТЕМП» в режиме КИИ (энергия пучка 200 кэВ, плотность тока ~ 15 А/см^2, плотность энергии в пучке J_p=0.35 Дж/см^2 и 0.75 Дж/см^2, число импульсов n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 60 и 180 [4-6]). Одному импульсу КИИ соответствовала доза D_i=3 МГр и флюенс $\Phi=8.8\cdot10^{12}$ см$^{-2}$ при J_p=0.35 Дж/см^2 и D_i=7 МГр, $\Phi=1.8\cdot10^{13}$ см$^{-2}$ при J_p=0.75 Дж/см^2. Спектры поглощения НКП $\alpha(h\nu)$ ($h\nu$=1.5-3.6 эВ) рассчитывалась из спектров диффузного отражения R($h\nu$), аппроксимировались правилом Урбаха и степенным законом для межзонного поглощения. Наведенное поглощение (НП) рассчитывалось, как $\Delta\alpha_i(h\nu)=\alpha_i(h\nu)-\alpha_0(h\nu)$ (α_0-коэффициент поглощения до, α_i-после облучения). Скорость введения дефектов (СВД) оценивалась, как $\Delta N_i/\Delta\Phi=(N_i(n_2)-N_i(n_1))/(\Phi_2-\Phi_1)$, где $N_i(n_{1,2})$ - концентрации РД при $\Phi_{1,2}$. Мы оценивали РС покрытий, как обратную характеристику к величинам НП, СВД, по изменению энергии Урбаха E_U и оптических зазоров для межзонных переходов с дозой ионов.

Накопление РД ограничивалось их аннигиляцией вследствие радиационно-термического отжига (РТО), сопровождающего КИИ, и диссоциацией нестабильных комплексов РД с преобразованием их в точечные РД. Изменение НП с дозой происходило в две стадии и зависело от композиционного состава покрытий (рис. 1). Аннигиляция РД, обусловленная РТО, преобладала над их накоплением на первой стадии D_i≤15-20 МГр, что усиливалось с ростом J_p. РЧ снижалась с концентрацией Si в НКП от N_{Si}=10 ат.% до 30 ат.%, но при N_{Si}=96 ат.% опять возрастала (рис.1). Напротив, накопление РД преобладало на второй стадия при D_i≥20 МГр (рис.1).

СВД при n=2, 3 (J_p=0.35 Дж/см^2) была отрицательна, но при n=4 уже была $\Delta N_i/\Delta\Phi=(1.8\text{-}2.3)\cdot10^5$ см$^{-1}$ вследствие перехода от аннигиляции РД к их накоплению. Но, при J_p=0.75 Дж/см^2 и n=3 СВД

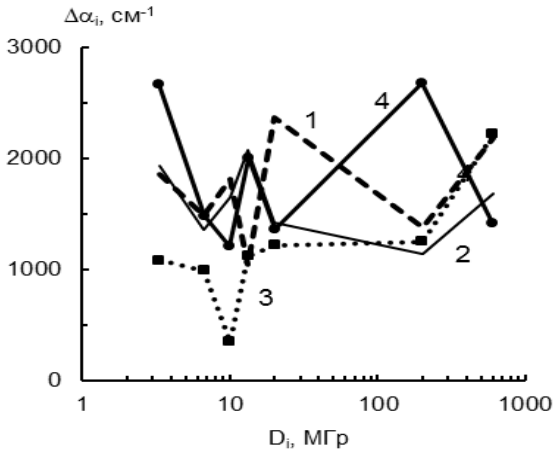


Рис. 1. Влияние дозы КИИ D_i на наведенное поглощение $\Delta\alpha_i$ в пленках c-AlN (1) и НКП AlSiN90/10 (2), AlSiN70/30 (3) и AlSiN4/96 (4), осажденных на кремний

Fig. 1. The influence of ion dose Di on the induced absorption $\Delta\alpha_i$ in the films c-AlN (1) and NCC AlSiN90/10 (2), AlSiN 70/30 (3) and AlSiN 4/96 (4) deposited on silicon

$\Delta N_i/\Delta\Phi=(0.18\text{–}1.7)\cdot10^5$ см$^{-1}$ была ниже в 1.5–5 раз, чем при J_p=0.35 Дж/см^2 за счет действия РТО. СВД при D_i≤20 МГр возрастала с ростом N_{Si} в НКП (рис. 2, кривые 1 и 2). Сильное снижение СВД на второй стадии при D_i≥20 МГр с увеличением N_{Si} свидетельствовало о росте РС покрытий (рис. 2, кривые 3 и 4).

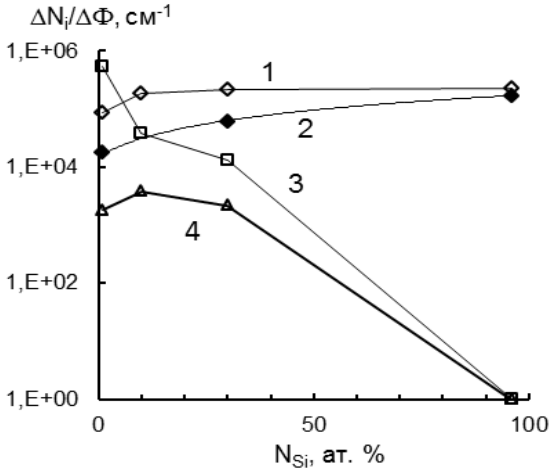


Рис. 2. Зависимость скорости введения дефектов от N_{Si} в НКП на Si при J_p=0.35 Дж/см^2, D_i=10 МГр (1); 0.75 Дж/см^2, 21 МГр (2); 0.35 Дж/см^2, 200 МГр (3); 0.35 Дж/см^2, 600 МГр (4)

Fig. 2. Dependency of defect introduction rates from N_{Si} in NCC on Si at J_p=0.35 J/cm^2, D_i=10 MGy (1); 0.75 J/cm^2, 21 MGy (2); 0.35 J/cm^2, 200 MGy (3); 0.35 J/cm^2, 600 NGy (4)

РЧ $\Delta\alpha_i/\alpha_0$ снижалась с увеличением α_0 и N_0 в НКП в корреляции с изменением J_p, n, D_i и N_{Si} , а их РС повышалась (рис.3). Пары α_0 и $\Delta\alpha_i/\alpha_0$ были распределены в общей полосе, ограниченной линиями $\Delta\alpha_i/\alpha_0=A\cdot\alpha_0+B$ (A=–0.001 см и B=2.2 и 3.4). Это уравнение выполнялось и для каждой пары J_p и D_i, а A(D_i) и B(D_i) коррелировали. Здесь A отражала влияние РоД на РД, она уменьшалась при аннигиляции РД и увеличивалась за счет взаимодействия

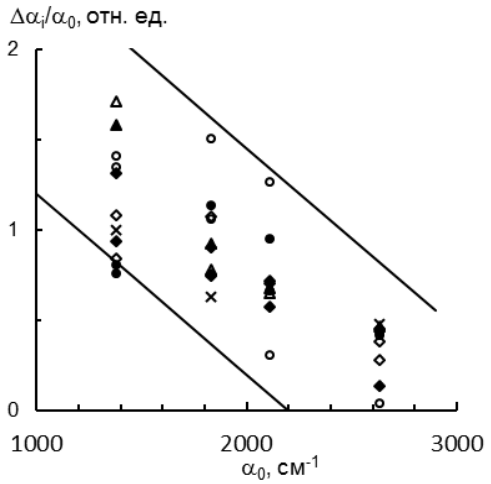


Рис. 3. Взаимосвязь $\Delta\alpha_i/\alpha_0(\alpha_0)$ в пленках c-AlN и НКП на кремнии при дозах КИИ D_i=3 МГр, 7 МГр (○); 7 МГр, 14 МГр (◊); 10 МГр, 21 МГр (♦);13 МГр, 29 МГр (●); 20 МГр (Δ); 200 МГр (x); 600 МГр (▲)

Fig. 3. Relationship $\Delta\alpha_i/\alpha_0(\alpha_0)$ in films c-AlN and NCC deposited on silicon at doses of SPI D_i=3 MGy, 7 MGy (○); 7 MGy, 14 MGy (◊); 10 MGy, 21 MGy (♦);13 MGy, 29 MGy (●); 20 MGy (Δ); 200 MGy (x); 600 MGy (▲)

дефектов. Величина B была обусловлена накоплением РД. Установленная взаимосвязь РЧ и α_0, N_0 универсальна и подобное уже была установлено в виде $\alpha_i/\alpha_0 \sim N_0^{-s}$ (s=0.4–0.45) в НКП при КИИ.

Важным критерием РС было взаимодействие между РД и РоД в НКП при перекрытии их ЛС и обмене электронами. Влияние непрерывной составляющей ЛС (~N_0 и E_U) явно усиливалось с увеличением N_{Si} от 10 ат.% до 30 ат.% и 96 ат.%. Это формировало межзонное поглощение при $h\nu \ll E_g$ на удалении от края поглощения c-AlN и a-Si_3N_4 и давало сужение ЗЗ на 2–3 эВ за счет расширения «хвостов» плотности ЛС в ЗЗ НКП. Увеличение перекрытия ЛС РоД и РД (~E_U) приводило к снижению РЧ НКП к ионам и росту их РС (рис. 4).

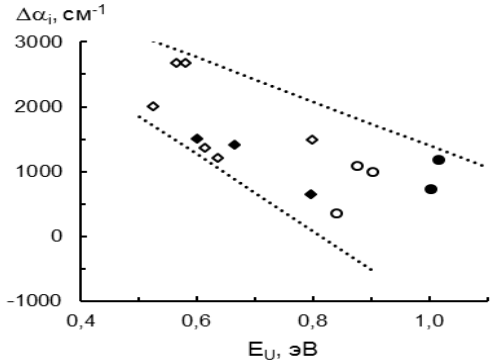


Рис. 4. Зависимость наведенного поглощения $\Delta\alpha_i$ от энергии Урбаха E_U в НКП AlSiN70/30 (●, ○) и AlSiN4/96 (◊, ♦) после КИИ при J_p=0.35 Дж/см^2 (◊, ○) и 0.75 Дж/см^2 (♦, ●)

Fig. 4. Dependency of induced absorption $\Delta\alpha_i$ from Urbach energy E_U in NCC AlSiN70/30 (●, ○) and AlSiN4/96 (◊, ♦) after SPI at J_p=0.35 J/cm^2 (◊, ○) and 0.75 J/cm^2 (♦, ●)

Локальные полосы в спектрах $\alpha_0(h\nu)$ и $\alpha_i(h\nu)$ НКП AlSiN90/10 и AlSiN70/30 до и после КИИ при $D_i \leq 20$ МГр были идентифицированы с парами внутрикристаллитных РоД и РД типа $Al_i \ldots Al_i$, $Al_i \ldots O_N$ и $V_{Al} \ldots O_N$ по аналогии с [7]. Изменение свойств было обусловлено реакциями между РД и РоД. Комплексы из РоД и РД формировались при $D_i \geq 20$ МГр согласно спектрально-кинетическим зависимостям НП. С ростом дозы ионов усиливалось влияние экспоненциального и межзонного поглощения, обусловленного комплексами дефектов. В НКП с N_{Si} ≥30 ат.% полосы в спектрах НП были идентифицированы в основном с дефектами, свойственными a–Si_3N_4 по аналогии с [8]. Комплексы с участием кремний-содержащих РоД стабилизировали свойства НКП и ограничивали их РЧ.

Заключение

Изменение оптических характеристик пленок c-AlN НКП из нитридов алюминия и кремния с переменным композиционным составом при облучении ионами углерода 200 кэВ в режиме КИИ происходило в две стадии. Накопление РД, их аннигиляции и формирование термостабильных комплексов из РоД и РД различалось от дозы и энергии пучка, определяющих радиационный или термический отжиг. Аннигиляция РД происходила при дозах до 20-30 МГр. Влияние тепловой составляющей облучения с ростом энергии пучка усиливалось. Накопление РД доминировало при 20-600 МГр. Минимальная концентрация РоД и РД в НКП была при 10-30 МГр. Дозовые зависимости оптических характеристик показали, что c-AlN и НКП имели высокую РС. РС возрастала с содержанием кремния в НКП за счет стабилизирующего влияния дефектов a-Si_3N_4. Снижение РЧ пленок и НКП к ионному облучению и высокая РС обусловлены ограничивающим влиянием РоД на накопление РД, широкой ЗЗ соединений покрытий, и взаимодействием РоД и РД при обмене носителями заряда между их ЛС.

Библиографические ссылки / References

1. Musil J., Remnev G., Legostaev V., Uglov V., Lebedynskiy A., Lauk A., et al. Flexible hard Al-Si-N films for high temperature operation. *Surface and Coatings Technology* 2016; 307: 1112-1118.
2. Pélisson-Schecker A., Hug H.J., Patscheider J. Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al–Si–N nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 2014; 257: 114-120.
3. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L., Lebedynskiy A.M., Legostaev V.N., Smolyanskiy E.A. Optical Absorption Peculiarities of Al-Si-N Coatings Produced by Magnetron Sputtering. *Key Engineering Materials. Advanced Materials for Technical and Medical Purpose* 2016; 712: 3-8.
4. Remnev G., Tarbokov V., Pavlov S., Konusov F., Zenkin S., Musil J. Irradiation of sputtered Al-Si-N coatings by pulsed 200 keV C^+ ion beam. *Vacuum* 2018; 158: 65-67.
5. Remnev G., Musil J., Tarbokov V., Pavlov S., Konusov F., Egorov I., et al. Effect of intense electron and ion irradiation on optical absorption of boron carbide thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids* 2018; 173(11-12):1075-1082.
6. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekunov M. S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., et al. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications. *Surface and Coatings Technology* 1999; 114: 206-212.
7. Trinkler L., Berzina B. Localised transitions in luminescence of AlN ceramics. *Radiation Measurements* 2014; 71: 232-236.
8. Sonoda K., Tsukuda E., Tanizawa M., Yamaguchi Y. Electron trap level of hydrogen incorporated nitrogen vacancies in silicon nitride. *J. Appl. Phys.* 2015; 117: 104501/1-7.

ИЗМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА-ПОДЛОЖКА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

О.В. Крысина, А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Н.Н. Коваль, Ю.Х. Ахмадеев, И.В. Лопатин
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, tad514@yandex.ru

Проведены измерения локальной температуры на поверхности системы керамическое покрытие/алюминиевая подложка при ее обработке импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Варьируемыми параметрами выступали плотность энергии пучка, длительность импульса, толщина TiCuN покрытия. Выявлены температурные зависимости, максимальные значения температуры, достигаемые во время импульса, скорости нагрева и охлаждения поверхности. Установлены оптимальные режимы для электронно-пучковой обработки системы TiCuN покрытие-А7 подложка.

Ключевые слова: импульсный электронный пучок; электронно-пучковая обработка; вакуумно-дуговое осаждение; TiCuN покрытие; алюминиевая подложка; система покрытие-подложка; измерение температуры; свойства.

CHANGE OF LOCAL TEMPERATURE ON THE SURFACE OF THE FILM/SUBSTRATE SYSTEM UNDER PULSED ELECTRON-BEAM ACTION

O.V. Krysina, A.D. Teresov, P.V. Moskvin, N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev, I.V. Lopatin
Institute of High Current Electronics SB RAS,
2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, tad514@yandex.ru

Experimental investigations have been performed to measure the local temperature on the surface of the TiCuN coating-A7 substrate system when exposed to a submillisecond pulsed electron beam using a high-speed infrared pyrometer. The dependences of the surface temperature for different thicknesses of the TiCuN ceramic coating, different beam energy densities per pulse and different pulse durations were experimentally revealed. It is shown that with an increase in the thickness of the TiCuN coating, an increase in the local surface temperature is observed due to a decrease in the thermal conductivity of the coating/substrate system. The maximum temperature is fixed for a coating thickness of 6 μm for the electron beam treatment (EBT) parameters: E_S=10 J/cm^2 and τ = 100 μs, and is equal to 990°C.

The heating rate of the studied samples, estimated from the leading edge of the temperature dependence, is (0.9–3.0)·10^7 K/s depending on the heating intensity (power density) and the coating thickness; cooling rate, calculated on the falling edge, is in the range (1.1-2.8)·10^6 K/s; the rate of temperature rise during a pulse is (1.0-50)·10^6 K/s. During the pulse for all modes, the surface temperature was not lower than 450°C for a coating thickness of 1 μm; 600°C - for 3 microns; 610°C - for 6 microns. The maximum temperature reached in the range of selected parameters with a coating thickness of 1 μm - 790°C; 3 microns - 944°C; 6 microns - 990°C.

It is shown that for each coating thickness it is necessary to use the EBT mode when the local surface temperature does not exceed ≈ 800°C, at which the destruction of the nitride coating begins. It is advisable to conduct EBT for the parameters E_S = 5 J/cm^2, τ = 200 μs with a coating thickness of up to 6 μm; for E_S = 5 J/cm^2, τ = 100 μs - 1 μm; at E_S = 10 J/cm^2, τ = 200 μs - 1 μm; at E_S=10 J/cm^2, τ = 100 μs, EBT coatings with a thickness of 1 micron can lead to its destruction and loss of service properties.

***Keywords*:** pulsed electron beam; electron-beam treatment; vacuum arc deposition; TiCuN coating; aluminum substrate; coating-substrate system; temperature measurement; properties.

Введение

В настоящее время комбинированные методы модификации поверхности материалов расширяют свой круг применений за счет уникальной возможности получения широкого спектра свойств, состава и структуры поверхностного слоя материала [1]. Одним из перспективных комбинированных методов, вызывающий интерес у научных исследователей, является нанесение покрытия с последующей электронно-пучковой обработкой системы покрытие-подложка [2]. Стоит отметить, что таким методом в зависимости от вкладываемой плотности энергии, состава наносимого покрытия и используемой подложки можно получать либо поверхностные сплавы разного состава толщиной ~ 0.1 – 100 мкм [3], либо вплавлять однослойные твердые покрытия в более легкоплавкие подложки для получения высокоадгезионных слоев с повышенными свойствами [4], либо формировать относительно толстые покрытия (≥ 6 мкм) со стабильной структурой в многоцикловых режимах напыление-облучение.

Целью данной работы было измерение локальной температуры поверхности системы TiCuN покрытие-А7 подложка, облучаемой импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности; определение температурных зависимостей для разной толщины покрытия, разной плотности энергии пучка в импульсе, разной длительности импульса; выявление оптимальных режимов электронно-пучковой обработки системы «TiCuN покрытие/А7 подложка».

Методика эксперимента

Экспериментальные работы по осаждению TiCuN покрытий и их последующей электронно-пучковой обработке в едином вакуумном цикле проводились на автоматизированной установке

«КОМПЛЕКС» [5], разработанной и изготовленной в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) и предназначенной для электронно-ионно-плазменного инжиниринга поверхности материалов и изделий.

В качестве подложек выступали образцы из технически чистого алюминия 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%). Образцы были электрохимически отполированы до среднеарифметического отклонения профиля R_a = 0.1 – 0.2 мкм и имели исходную микротвердость $HV_{0.5}$ = 0.3 ГПа. Покрытия TiCuN осаждались вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при испарении спеченного катода состава Ti-12%Cu [6]. Электронно-ионно-плазменная обработка алюминиевых подложек проводилась по схеме: напыление покрытия TiCuN толщиной 1 мкм и электронно-пучковая обработка (ЭПО) системы покрытие-подложка; эти операции выполнялись в 6 циклов до формирования относительно толстого покрытия (≥ 6 мкм) в едином вакуумном цикле. ЭПО велась при следующих параметрах: ускоряющее напряжение U_a = 10 кВ, плотность энергии в импульсе E_S = 5 и 10 Дж/см^2, частота следования импульсов f = 0.3 с$^{-1}$, длительность импульса τ = (100–400) мкс, количество импульсов N = 3. Такие диапазоны значений параметров режима ЭПО выбраны с целью релаксации внутренних напряжений, накапливаемых в относительно толстых нитридных покрытиях при их формировании; для вплавления твердого покрытия в легкоплавкую подложку, но без существенного изменения основных свойств покрытия, его фазового состава и структуры после ЭПО.

Эксперименты по температурным измерениям проводились на вакуумной электронно-пучковой установке «СОЛО» [7], разработанной и изготовленной в Институте сильноточной электроники СО РАН, и используемой для модификации поверхности различных материалов и изделий. Воздействие импульсного электронного пучка на поверхность металлического материала позволяет достигать скоростей нагрева поверхностного слоя – 10^8 К/с, охлаждения – 10^6 – 10^7 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.

Локальная температура на поверхности алюминиевых образцов с нанесенным покрытием измерялась с помощью высокоскоростного инфракрасного пирометра «Kleiber KGA 740–LO», соединенного гибким волноводом с объективом «LVO 25» с возможностью регулировки размера области регистрации инфракрасного излучения и расстояния до поверхности образцов. На рис. 1 показана схема измерения температуры: *1* – электронный источник; *2–3* – катушки транспортирующего магнитного поля; *4* – стол манипулятора; *5* – облучаемый образец; *6* – хромель-алюмелевая термопара; *7* – мультиметр «Fluke 175»; *8* – объектив «LVO 25»; *9* – кварцевое стекло марки КВ; *10* – высокоскоростной инфракрасный пирометр «Kleiber KGA 740-LO»; *11* – блоки питания и управления параметрами электронного источника; *12* – осциллограф «Tektronix TDS 1001B». Рабочий диапазон измеряемых пирометром температур составляет 300 – 2300 °C; спектральный диапазон 2 – 2.2 мкм; время отклика 6 мкс; температурное разрешение 1 °C Для уменьшения тепловых потерь в процессе измерения образцы фиксировались на поверхности стола манипулятора в подвешенном состоянии с помощью тонких полосок фольги из нержавеющей стали.

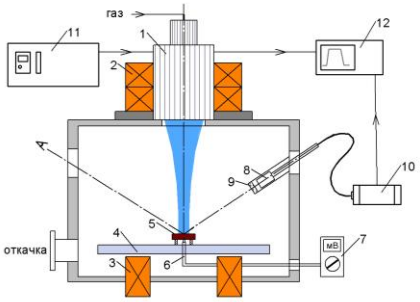


Рис. 1. Схема измерения температуры поверхности образца в процессе импульсного электронно-пучкового воздействия

Fig. 1. Scheme of measuring the surface temperature of a sample during pulsed electron-beam action

Для калибровки показаний пирометра использовалась хромель-алюмелевая термопара, спай которой фиксировался с помощью точечной сварки на обратной стороне образца, чтобы не допустить прямого попадания электронного пучка на термопару. Точность наведения объектива на участок поверхности и размер области измерения температуры контролировалась визуально с помощью обратного светового луча, исходящего из объектива (рис. 1). Так как объектив располагался под углом ≈ 30 ° к поверхности образца, то излучаемая поверхность представляла собой эллипс с размерами ≈ 4×8 мм^2. У пирометра есть возможность задавать коэффициент излучения ε путем установки на потенциометре требуемого значения в диапазоне 0.1 – 1. Калибровка осуществлялась для каждого образца перед измерениями и дополнительно после измерений для выявления отклонения ε от первоначального значения. Измерения локальной температуры алюминиевого образца (А7) с нанесенным TiCuN покрытием проводилось при следующих параметрах ЭПО: ускоряющее напряжение U_a = 15 кВ, плотность энергии в импульсе E_S = 5 и 10 Дж/см^2, длительность импульса τ = 100 и 200 мкс.

Состояние системы «покрытие/подложка» до и после циклической ЭПО исследовались на следующем оборудовании: растровый электронный микроскоп Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV; рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000; микровизор металлографический μVizo-MET-221; микротвердомер ПМТ-3; трибометр Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic); оптический профилометр МНП-1; прибор для измерения толщины пленок и покрытий Calotest CAT-S-0000.

Результаты и их обсуждение

Измерения локальной температуры и парамет-

ров электронного пучка показали, что зависимости температуры от времени на поверхности образца имеют аналогичный характер осциллограммам импульсов тока электронного пучка, имеющим прямоугольную форму с фронтами (30-40) мкс и длительностью (100-200) мкс по амплитуде. Характерная осциллограмма импульса электронного пучка и зависимость температуры поверхности алюминиевого образца с TiCuN покрытием толщиной 1 мкм от времени при параметрах ЭПО: E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс, приведены на рис. 2. При скорости роста амплитуды тока электронного пучка на переднем фронте ≈ 4·10^6 А/с скорость роста измеряемой температуры составляет ≈ 2·10^7 К/с.

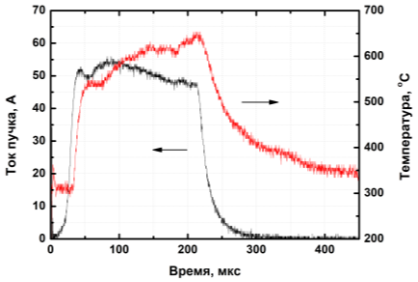


Рис. 2. Осциллограмма тока электронного пучка и зависимость температуры поверхности алюминиевого образца с TiCuN покрытием толщиной 1 мкм от времени при параметрах ЭПО: E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс

Fig. 2. Oscillogram of the electron beam current and the dependence of the surface temperature of an aluminum sample with a TiCuN coating 1 μm thick over time with EBT parameters: E_S = 10 J/cm^2, τ = 200 μs

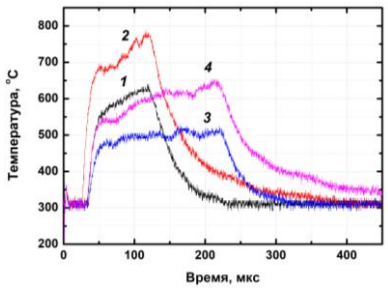


Рис. 3. Экспериментально полученные зависимости температуры поверхности алюминиевого образца с TiCuN покрытием толщиной 1 мкм от времени при разных параметрах ЭПО: *1* – E_S = 5 Дж/см^2, τ = 100 мкс; *2* – E_S = 10 Дж/см^2, τ = 100 мкс; *3* – E_S = 5 Дж/см^2, τ = 200 мкс; *4* – E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс

Fig. 3. Experimentally obtained dependences of the surface temperature of an aluminum sample with a TiCuN coating 1 μm thick over time for different EBT parameters: 1-E_S=5J/cm^2, τ = 100 μs; 2 - E_S = 10 J/cm^2, τ = 100 μs; 3 - E_S=5J/cm^2, τ=200 μs; 4 - E_S = 10 J/cm^2, τ = 200 μs

Для TiCuN покрытия толщиной 1 мкм (рис. 3) скорость нагрева образца, оцененная по переднему фронту температурной зависимости, изменяется в пределах (0.9-3.0)·10^7 К/с и зависит от интенсивности нагрева, т.е. плотности мощности пучка. Скорость охлаждения, рассчитанная по заднему фронту, находится в диапазоне (1.1-2.0)·10^6 К/с. В течение импульса также наблюдается рост локальной температуры: при E_S = 5 Дж/см^2 на ≈ (50-90) °С, при E_S = 10 Дж/см^2 на ≈ (100-115) °С. При увеличении длительности импульса со 100 до 200 мкс скорость роста температуры в течение импульса уменьшается на порядок с 2·10^6 до 5·10^5 К/с. Очевидно, что при увеличении длительности импульса с сохранением плотности энергии максимальная фиксируемая температура уменьшается, при увеличении плотности энергии с той же длительностью импульса – увеличивается (рис. 3). Максимальная температура (789 °С), зафиксированная в экспериментах для толщины TiCuN покрытия 1 мкм, достигается при E_S = 10 Дж/см^2 и τ = 100 мкс. Стоит отметить, что только в этом режиме была достигнута температура плавления алюминиевой подложки (T_m = 660 °С) для данной толщины покрытия. В течение импульса для всех режимов температура исследуемой поверхности была не ниже 450 °С.

При увеличении толщины TiCuN покрытия в системе покрытие-подложка до 3 мкм (рис. 4, а) скорость роста температуры на переднем фронте, скорость охлаждения исследуемой поверхности и скорость роста температуры во время импульса остаются в тех же диапазонах, что и для толщины 1 мкм. Для всех параметров пучка электронов при толщине покрытия 3 мкм наблюдается достижение температуры плавления алюминия, максимальная температура в зависимости от параметров облучения находится в диапазоне (682-944) °С, температура во время импульса не опускается ниже 600 °С. Максимальная температура (944 °С), как и в первом случае, наблюдается для параметров пучка E_S = 10 Дж/см^2 и τ = 100 мкс.

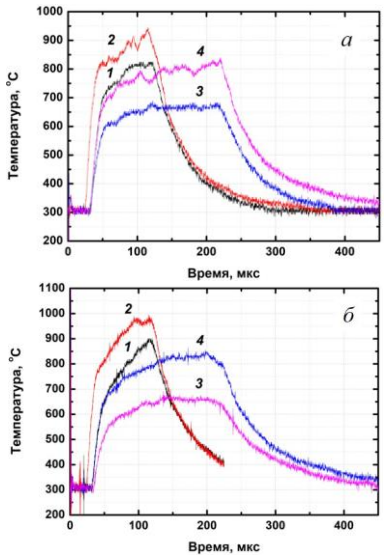


Рис. 4. Экспериментально полученные зависимости температуры поверхности алюминиевого образца с TiCuN покрытием толщиной 3 (а) и 6 (б) мкм от времени при разных параметрах ЭПО: *1* – E_S = 5 Дж/см^2, τ = 100 мкс; *2* – E_S = 10 Дж/см^2, τ = 100 мкс; *3* – E_S = 5 Дж/см^2, τ = 200 мкс; *4* – E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс

Fig. 4. Experimentally obtained dependences of the surface temperature of an aluminum sample with a TiCuN coating with a thickness of 3 (a) and 6 (b) μm as a function of time for different EBT parameters: 1 - E_S = 5 J/cm^2, τ = 100 μs; 2 - E_S = 10 J/cm^2, τ = 100 μs; 3 - E_S = 5 J/cm^2, τ = 200 μs; 4 - E_S = 10 J/cm^2, τ = 200 μs

При дальнейшем увеличении толщины TiCuN покрытия (до 6 мкм) характер экспериментально измеренных температурных зависимостей сохраняется (рис. 4, б).

Однако скорость роста температуры во время импульса для τ = 100 мкс увеличивается в 1.5-2 раза из-за увеличения толщины покрытия, которое обладает теплопроводностью в ≈ 10 раз ниже [8], чем имеет алюминиевая подложка (220 $Вт \cdot м^{-1}К^{-1}$). При всех значениях длительности импульса и плотности энергии исследуемая поверхность достигает температуры плавления алюминия, максимальные значения температур для разных параметров пучка находятся в диапазоне (683-990) °С. Максимальная температура для толщины покрытия 6 мкм (990 °С) наблюдается, как и в первых двух случаях, для параметров пучка E_S = 10 $Дж/см^2$ и τ = 100 мкс.

Заключение

Проведены экспериментальные работы по измерению локальной температуры на поверхности системы TiCuN покрытие-А7 подложка при воздействии импульсного электронного пучка субмиллисекундной длительности с помощью высокоскоростного инфракрасного пирометра. Экспериментально выявлены зависимости температуры поверхности для разных толщин керамического покрытия TiCuN, разных плотностей энергии пучка в импульсе и разных длительностей импульса. Показано, что при увеличении толщины TiCuN покрытия наблюдается повышение локальной температуры поверхности из-за снижения теплопроводности системы покрытие-подложка. Максимальная температура зафиксирована для толщины покрытия 6 мкм для параметров ЭПО: E_S = 10 $Дж/см^2$ и τ = 100 мкс, и равна 990 °С.

Скорость нагрева исследуемых образцов, оцененная по переднему фронту температурной зависимости, составляет $(0.9\text{-}3.0)\cdot10^7$ К/с в зависимости от интенсивности нагрева (плотности мощности) и толщины покрытия; скорость охлаждения, рассчитанная по заднему фронту, находится в диапазоне $(1.1\text{-}2.8)\cdot10^6$ К/с; скорость роста температуры во время импульса составляет $(1.0\text{-}50)\cdot10^6$ К/с. В течение импульса для всех режимов температура поверхности была не ниже 450 °С для толщины покрытия 1 мкм; 600 °С – для 3 мкм; 610 °С – для 6 мкм. Максимальная температура, достигаемая в диапазоне выбранных параметров при толщине покрытия 1 мкм – 790 °С; 3 мкм – 944 °С; 6 мкм – 990 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-19-00183).

Библиографические ссылки

1. Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Petrikova E.A., Teresov A.D., Shugurov V.V., Tolkachev O.S. Complex electron−ion plasma treatment of titanium: methods, structure, properties. *High Temperature Material Processes* 2017; 21(1): 53-64.
2. Rotshtein V.P., Kolubaeva Yu.A., Mei X., Markov A.B., Naiden E.P., Oskomov K.V, et al. Effect of conditions of pulsed electron-beam melting for Al (film)/Ti (substrate) systems on phase formation and properties of Ti-Al surface alloys. *Technical Physics Letters* 2012; 38(9): 780-783.
3. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е., Падей А.Г. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов. *Приборы и техника эксперимента* 2011; (6): 122-126.
4. Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Иванова О.В., Иконникова И.А., Тересов А.Д., Шугуров В.В., и др. Модификация интенсивным импульсным электронным пучком системы покрытие (TIN) - подложка (ВТ1-0). *Известия высших учебных заведений. Физика* 2015; 58(3): 75-81.
5. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum* 2017; (143): 464-472.
6. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., et al. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode. *Surface and Coatings Technology* 2012; (207): 430-434.
7. Григорьев С.В., Девятков В.Н., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Шугуров В.В., и др. Электроразрядное оборудование и технологии создания наноструктурных слоев и покрытий. *Ученые записки Петрозаводского государственного университета* 2010; 2(107): 86-95.
8. Samani M.K., Ding X.Z., Khosravian N., Amin-Ahmadi B., Yi Yang, Chen G., et al. Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 2015; (578): 133-138.

References

1. Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Petrikova E.A., Teresov A.D., Shugurov V.V., Tolkachev O.S. Complex electron−ion plasma treatment of titanium: methods, structure, properties. High Temperature Material Processes 2017; 21(1): 53-64.
2. Rotshtein V.P., Kolubaeva Yu.A., Mei X., Markov A.B., Naiden E.P., Oskomov K.V, et al. Effect of conditions of pulsed electron-beam melting for Al (film)/Ti (substrate) systems on phase formation and properties of Ti-Al surface alloys. Technical Physics Letters 2012; 38(9): 780-783.
3. Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padey A.G. Ustanovka RITM-SP dlya formirovaniya poverkhnostnykh splavov. Pribory i tekhnika eksperimenta 2011; (6): 122-126. (In Russian)
4. Ivanov Yu.F., Petrikova E.A., Ivanova O.V., Ikonnikova I.A., Teresov A.D., Shugurov V.V., i dr. Modifikatsiya inensivnym impul'snym elektronnym puchkom sistemy pokrytie (TIN) - podlozhka (VT1-0). Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika 2015; 58(3): 75-81. (In Russian)
5. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. Vacuum 2017; (143): 464-472.
6. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., et al. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode. Surface and Coatings Technology 2012; (207): 430-434.
7. Grigor'ev S.V., Devyatkov V.N., Denisov V.V., Koval' N.N., Lopatin I.V., Shugurov V.V., i dr. Elektrorazryadnoe oborudovanie i tekhnologii sozdaniya nanostrukturnykh sloev i pokrytiy. Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosdarstvennogo universiteta 2010; 2(107): 86-95. (In Russian)
8. Samani M.K., Ding X.Z., Khosravian N., Amin-Ahmadi B., Yi Yang, Chen G., et al. Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc. Thin Solid Films 2015; (578): 133-138.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА КАРБИДОВ НИОБИЯ, ЦИРКОНИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ 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

В работе исследован фазовый состав, структурное состояния, элементный состав и механические свойства покрытия, сформированного на твердосплавном инструменте ионным воздействием ниобия и плазменным осаждением с использованием одновременно плазменных потоков Nb и Zr в среде метана. Установлено, что покрытие состоит из слоев твердого раствора (Nb,Zr)C с различным содержанием Nb и Zr и подслоя из $(W,Nb)C_{0,7}$. Твердость этого слоистого покрытия достигает значения 56±5 ГПа, объемный износ инструмента с этим покрытием в 4 раза меньше износа твердого сплава без покрытия.

***Ключевые слова*:** покрытия на твердом сплаве; твердый раствор (Nb,Zr)C; твердость; износ.

SYNTHESIS OF LAYERED COATINGS FROM SOLID SOLUTION OF CARBIDES NIOBIUM, ZIRCONIUM ON HARD ALLOY INSTRUMENT USING VACUUM ARC DEPOSITION

A.K. Kuleshov, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, D.P. Rusalsky
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kuleshak@bsu.by

In this work, the phase composition, structural state, elemental composition, and mechanical properties of the coating formed on a carbide tool by ion exposure to niobium and plasma deposition using plasma flows of Nb and Zr in methane were studied. It is established that the coating consists of layers of a solid solution (Nb, Zr)C with different contents of Nb and Zr and a sublayer of $(W, Nb)C_{0.7}$. The hardness of this laminated coating reaches 56 ± 5 GPa, the volumetric wear of the tool with this coating is 4 times less than the wear of the hard alloy without coating.

***Keywords*:** coatings on hard alloy; solid solution (Nb,Zr)C; hardness; wear.

Введение

Перспективными покрытиями для увеличения износостойкости твердосплавного дереворежущего инструмента являются слоистые покрытия из тугоплавких высокотвердых карбидных соединений, в том числе нестехиометрического состава NbC, (Nb,W)C, TaC и др., по сравнению с известными, широко применяемыми в промышленности покрытиями для металлообрабатывающего инструмента на основе нитридных керамик, например, (Ti,Al)N, $(Ti,Al)Si_3N_4$ и др. [1-3]. Это связано с особенностями износа и потери работоспособности твердосплавного режущего инструмента при обработке древесины и металлических материалов. Для деревообрабатывающего инструмента выбор в применении керамических покрытий обусловлен не химической инертностью покрытия к обрабатываемым металлам, а комплексом свойств: низким коэффициентом трения, высокой твердостью, адгезией, окислительной и химической стойкости к взаимодействию с кислородом и компонентами деревосодержащих материалов [4]. Целью работы было создание слоистых карбидных покрытий на основе твердых растворов Nb и Zr на твердосплавном инструменте и исследование их фазового состава, структурного состояния, элементного состава и механических свойств. Для формирования таких покрытий применялась ионная обработка катодно-дуговым источником Nb твердого сплава и последующий плазменный синтез твердых растворов карбидов Nb и Zr, который осуществлялся с использованием одновременно плазменных потоков Nb и Zr из двух катодно-дуговых источника в атмосфере метана.

Методика эксперимента

Твердый сплав, на который наносились покрытия, представлял собой промышленные образцы ножей деревообрабатывающего инструмента. Сплав состоит из карбида WC и Co (3 ат.%), имеет твердость 17 ГПа.

Для ионной обработки сплава использовался вакуумно-дуговой источник Nb. Плазменное осаждение покрытия в среде метана (10^{-1} Па) проводилось при одновременном горении двух металлических катодов Nb и Zr с токами соответственно 180 и 100 А в течении 3 минут. Фазовый состав инструмента с покрытиями исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Ultima IV. Определения элементного состава покрытий по глубине их поперечных шлифов проводилось с помощью рентгеновского микроанализа с использованием прибора LEO 1455 VP. Микротвердость поверхностных слоев измерялась методом Кнуппа и Виккерса на приборе Wilson Instruments 402MVD при нагрузке 2 Н.

Для определения удельного объемного износа покрытий проводилась профилометрия трека из-

носа, после возвратно-поступательного движение по поверхности покрытия в течение 30 минут алмазного индентора под нагрузкой 20 Н и по ней рассчитывался усредненный удельный объемный износ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов твердосплавного инструмента с покрытиями, созданными ионным воздействием ниобия и плазменным осаждением с использованием одновременно плазменных потоков Nb и Zr в среде метана.

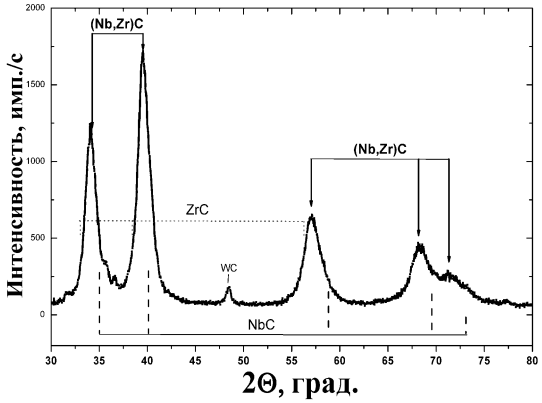


Рис. 1. Дифрактограммы образцов инструмента с покрытиями (Nb,Zr)C, созданными ионным воздействием ниобия и плазменным осаждением с использованием одновременно плазменных потоков Nb и Zr в среде метана

Fig. 1. Diffractograms of instrument samples with (Nb, Zr)C coatings created by niobium ion exposure and plasma deposition using plasma streams of Nb and Zr in methane

Анализ углового положения наиболее интенсивных дифракционных пиков покрытия на рис. 1 в сравнении с карбидами ZrC и NbC свидетельствует, что фазовый состав покрытия соответствует твердому раствору карбидов (Nb,Zr)C. В таблице 1 представлены параметры кристаллических решеток созданных покрытий и литературные данные для NbC.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток для синтезированных покрытий (Nb,Zr)C, ZrC, NbC [4]

Table 1. Parameters of crystal lattices for synthesized coatings (Nb,Zr)C, ZrC, NbC [4]

Вид покрытия	Параметр кристаллической решетки, нм (±0.0005)
(Nb,Zr)C)	0.4551
NbC	0.4469
ZrC	0.4669

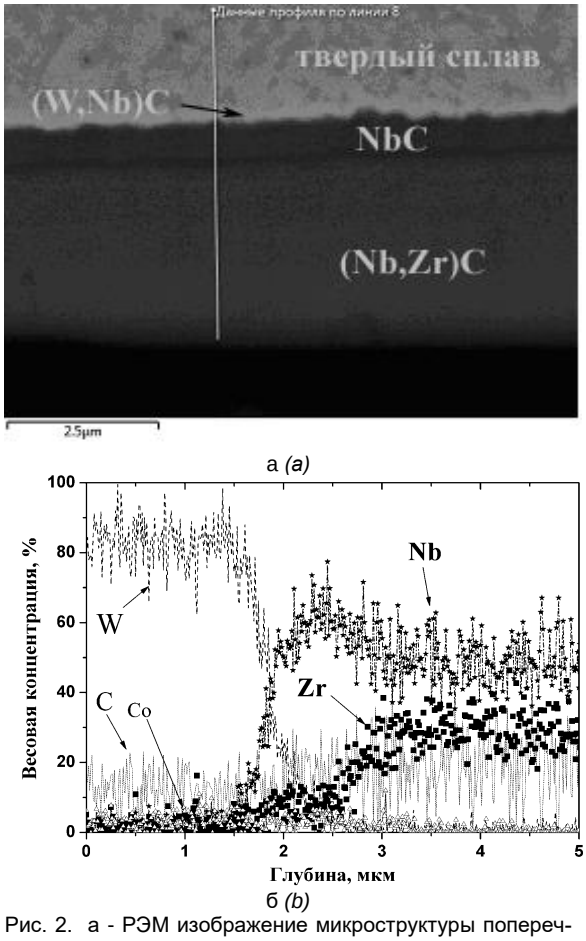
Результаты микроанализа поверхности покрытия (Nb,Zr)C показывают следующий элементный состав: Nb - 31 ат.%, Zr - 15 ат.%, C – 51 ат.%, O - 3 ат.%,

Данные о микроструктуре поперечного шлифа покрытия (Nb,Zr)C на твердосплавном инструменте (рис. 2 а) и распределения элементов по глубине покрытия (рис. 2 б), и литературные данные по влиянию ионной бомбардировки ниобием на формирование поверхностных слоев карбидов в твердом сплаве [4] свидетельствуют, что формируемое покрытие (рис. 2), состоит из следующих слоев:

(W,Nb)C, толщина ~0.2 мкм;

(Nb,Zr)C, толщиной до 0.8 мкм, отношение содержания Nb к Zr - 7 к 1, толщина ~ 0.7 мкм (на рис. 2 а этот слой обозначен как NbC);

(Nb,Zr)C, толщиной до 3 мкм, отношение концентраций Nb и Zr - 2 к 1, толщина ~ 2.7 мкм.



а *(a)*

б *(b)*

Рис. 2. а - РЭМ изображение микроструктуры поперечного шлифа покрытия (Nb,Zr)C; б - распределение элементов по глубине покрытия на инструменте

Fig. 2. *a* - SEM image of the microstructure of the cross section of the coating (Nb,Zr)C; *b* - the distribution of elements in the depth of the coating on the tool

Значение твердости слоистых покрытий (Nb,Zr)C, осажденных на твердый сплав, составляют высокие значения 56±5 ГПа, превышающие значения твердости в 25-40 ГПа вакуумно-дуговых покрытий ZrC, ZrN, NbN, (Zr,Nb)N [4, 5]. Подобные высокие значения твердости покрытий на твердом сплаве были получены для слоистого покрытия NbC с подслоем из твердого раствора $(W,Nb)C_{0.7}$, созданного ионной бомбардировкой Nb [4].

Значения объемного износа (Nb,Zr)C, ZrC покрытий, полученных в результате профилирования треков износа в сравнении с литературными

данными для TiN, NbC покрытий [5], представлены в таблице 2.

Таблица 2. Объемный износ карбидных покрытий на твердосплавном инструменте

Table 1. Volume wear carbide coatings on hard alloy tools

Виды покрытий	Обьемный износ, ($x10^{-3}$ мм^3); (±0.05 $x10^{-3}$ мм^3)
Твердый сплав	5.6
TiN	4.7
NbC	3.0
NbC + $(W,Nb)C_{0.7}$	2.3
ZrC	3.4
$(Nb_{0.67},Zr_{0.33})C$ + $(Nb_{0.88},Zr_{0.12})C$ + $(W,Nb)C_{0.7}$	1.3

Из представленных в таблице 2 данных следует, что формирование подслоя из $(W,Nb)C_{0.7}$ и создание слоистых покрытий приводит к более значительному уменьшению объемного износа по сравнению с однослойными покрытиями. Для покрытия $(Nb_{0.67},Zr_{0.33})C$ + $(Nb_{0.88},Zr_{0.12})C$ + $(W,Nb)C_{0.7}$ износ имеет минимальное значение, которое в 4 раза меньше твердого сплава без покрытия, в 3.5 раза меньше твердого сплава с покрытием TiN.

Заключение

Вакуумное катодно-дуговое осаждение при одновременном горении двух металлических катодов Nb (180 А) и Zr (100 А) с предварительным интенсивным ионным воздействием Nb формирует на твердом сплаве покрытие из слоев твердого раствора (Nb,Zr)C с различным содержанием Nb и Zr и подслоя из $(W,Nb)C_{0.7}$. Твердость этого слоистого покрытия достигает значения 56±5 ГПа. При трибологических испытаниях объемный износ инструмента с этим покрытием в 4 раза меньше износа твердого сплава без покрытия.

Библиографические ссылки / References

1. Tkadletz M., Schalk N., Daniel R., Keckes J., Czettl C., Mitterer C. Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress. *Surface and Coatings Technology* 2016; 285: 31–46.
2. Eriksson A.O., Ghafoor N., Jensen J., Näslund L.-A., Johansson M.P., Sjölen J., Odén M., Hultman L., Rosen J. Arc deposition of Ti–Si–C–N thin films from binary and ternary cathodes. *Surface and Coatings Technology* 2011; 213: 145–154.
3. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo_2N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279:126-133.
4. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Anishchik V.M., Firago V.A., Rusalsky D.P., Malashevich A.A., Sakovich I. A. Formation of hard and wear resistant niobium carbide coatings on hard alloy tools by vacuum-arc method. *High Temperature Material Processes* 2019; 23(2):97–105.
5. Zhitomirsky V.N. Structure and properties of cathodic vacuum arc deposited NbN and NbN-based multicomponent and multi-layer coatings. *Surface and Coatings Technology* 2007; 201: 6122–6130.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Н.М. Лядов[1)], В.В. Базаров[1)], И.Р. Вахитов[2)], А.И. Гумаров[2)], И.А. Файзрахманов[1)], В.А. Шустов[1)]
[1)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия*
[2)]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия*
nik061287@mail.ru, bazarov@kfti.knc.ru, iskvakhitov@gmail.com, amir@gumarov.ru, fiak@kfti.knc.ru, rik@kfti.knc.ru, shustov@kfti.knc.ru

Тонкие пленки Ni с толщиной ~ 340-360 нм были получены методом ионно-стимулированного осаждения на подложках из Si (111). Исследованы структура и магнитные свойства исходных и подвергнутых термическому отжигу пленок Ni. Обнаружено, что исходные пленки никеля имеют намагниченность насыщения на порядок ниже, чем никель, а после термического отжига при температуре 723 °K – проявляют перпендикулярную магнитную анизотропию. Показано, что пониженная величина намагниченности насыщения связана со значительной (2-3%) деформацией растяжения кристаллической решетки никеля

Ключевые слова: тонкие пленки никеля; ионно-стимулированное осаждение; структура; магнитные свойства; макронапряжения; магнитоупругий эффект; перпендикулярная магнитная анизотропия.

SYNTHESIS AND STUDY OF THIN NICKEL FILMS FORMED BY ION-BEAM ASSISTED DEPOSITION

Nikolay Lyadov[1)], Valery Bazarov[1)], Iskander Vakhitov[2)], Amir Gumarov[2)], Ildar Faizrakhmanov[1)], Vladimir Shustov[1)]
[1)]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russian Federation*
[2)]*Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., 420008 Kazan, Russia*
nik061287@mail.ru, bazarov@kfti.knc.ru, iskvakhitov@gmail.com, amir@gumarov.ru, fiak@kfti.knc.ru, rik@kfti.knc.ru, shustov@kfti.knc.ru

Thin nanocrystalline Ni films with thickness ~ 340–360 nm have been synthesized by ion-beam assisted deposition on single crystal Si (111) substrates under high vacuum conditions. The structure and magnetic properties of the as-deposited and thermally annealed Ni films is studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with microanalysis and vibration magnetometry. It was found that initial nickel films under certain deposition regimes at room temperature have a saturation magnetization ten times lower than nickel and after thermal annealing at 723 °K they exhibit magnetic anisotropy perpendicular to the surface. It is shown that the reduced value of the saturation magnetization is associated with a significant (2-3%) tensile deformation of the nickel crystal lattice.

Keywords: thin nickel films; ion-beam assisted deposition; structure; magnetic properties; macrostresses; magnetoelastic effect; perpendicular magnetic anisotropy.

Введение

В настоящее время, синтез и исследование тонких пленок ферромагнитных материалов, представляет большой научный и прикладной интерес как для спинтроники [1], так и для относительно нового направления исследований как стрейнтроника [2].

Основным физическим явлением, который исследуется в тонких ферромагнитных пленках, является перпендикулярная магнитная анизотропия (ПМА). Этот факт обусловлен развитием технологии производства жестких дисков с перпендикулярной магнитной записью информации [3].

Структура и магнитно-фазовый состав ферромагнитных пленок являются ключевыми факторами, определяющими возникновение ПМА, и зависят от методики и условий синтеза. Ранее нами было обнаружено, что пленки железа, сформированные методом ионно-стимулированного осаждения (ИСО), проявляют ряд особенностей в структуре и магнитных свойствах [4]. Было установлено, что постоянная решетки пленок железа, полученных этим методом, на ~2-3% выше, чем известные значения для α-Fe [5]. Пленки проявляют ПМА, которая зависит от режимов осаждения и исчезает после термического отжига в вакууме (723 °K). Подобное поведение магнитных свойств не вполне понятно, поскольку механизмов, ответственных за возникновение ПМА в тонких магнитных пленках несколько и который из них реализуется в нашем случае, установить в этой работе не удалось. Более подробные исследования пленок железа, осажденных при различных режимах, свидетельствуют в пользу механизма, связанного с микронапряжениями и магнитоупругим эффектом.

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование структуры и магнитных свойств, микро– и макро–напряжений в тонких пленках Ni,

сформированных методом ИСО. Никель имеет ГЦК структуру и характеризуется большой (отрицательной) величиной магнитострикции. Другой не маловажный аспект связан с более высокой стойкостью никеля к окислению в отличие от железа.

Методика эксперимента

Тонкие пленки Ni осаждались методом ИСО [4] на подложки из Si (111). Для осаждения тонких пленок никеля использовался широкоапертурный ионный источник типа Кауфмана с расходящимся ионным пучком (угол расходимости ~ 10°) и диаметром 100 мм. Угол расходимости ионного пучка у данного источника зависит от используемого рабочего газа и энергии ускоренных ионов. Например, при энергии ионов ксенона 1 кэВ угол расходимости составляет ~ 7° -8°, а для энергии 1.5 кэВ ~ 1.5°, т.е. он практически параллелен. Благодаря расходимости ионного пучка, происходит дополнительная бомбардировка поверхности осаждаемой пленки ионами ксенона под скользящим углом падения, т.е. процесс ионного стимулирования. В качестве рабочего газа использовался химически чистый Xe (99.99 %).

Распыляемая мишень представляла собой металлический диск из Ni диаметром 65 мм. Осаждение пленок проводилось в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Базовое давление в вакуумной камере, т.е. давление перед напуском в ионный источник рабочего газа, составляло 10^{-3} Па.

В результате были получены образцы пленок никеля: Ni-1 и Ni-2. Пленка Ni-1 осаждалась в течение 30 минут с энергией ионов Xe 1 кэВ и плотностью ионного тока 150 мкА/см^2. Пленка Ni-2 осаждалась в течение 30 минут с энергией ионов Xe 1.5 кэВ и плотностью ионного тока 125 мкА/см^2. Параметры режима осаждения подбирались таким образом, чтобы скорость осаждения для пленки Ni-1 (v=11.3 нм/мин, d=340 нм) и Ni-2 (v=12 нм/мин, d=360 нм) была практически одинаковой.

Морфология поверхности и толщина пленок определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) “Zeiss Evo 50 xvp”. Элементный состав исследовался с использованием элементного микроанализатора «Inca Energy-350», встроенного в вакуумную камеру СЭМ. Исследование кристаллической структуры и фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре «Дрон-7» с рентгеновским источником CuK_α (λ=0.15406 нм). Рентгенограммы образцов снимались в двух геометриях: геометрия Брегга и скользящая геометрия. Угол скольжения составлял 2°. Магнитные характеристики пленок измерялись с помощью экспериментального магнитометра [6]. Для магнитных измерений использовался образец прямоугольной формы 5.0x5.0 мм^2, чтобы исключить влияние формы образца на получаемые магнитные характеристики. Зависимость величины наведенного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного либо в плоскости (in-plane геометрия), либо перпендикулярно плоскости (out-of-plane геометрия) образца, регистрировалась при комнатной температуре с разверткой магнитного поля до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от кремниевой подложки был вычтен, а величина регистрируемого магнитного момента была приведена к объему осажденной пленки никеля.

Результаты и их обсуждение

СЭМ исследования поперечных срезов тонких пленок Ni-1 и Ni-2 показали, что их толщина составляет 340 и 360 нм. Морфология поверхности пленок является гладкой, без явных особенностей, при разрешении СЭМ ~10 нм. Согласно данным элементного анализа, концентрация Ni и C для пленки Ni-1 имеет значение 92.28 и 7.72 ат.%, а для Ni-2 93.52 и 6.42 ат.%..

На рисунке 1 представлены рентгенограммы для пленок Ni-1 и Ni-2, полученные в геометрии Брэгга. На всех рентгенограммах наблюдается уширенный рефлекс от плоскости (111) с высокой интенсивностью и малоинтенсивный рефлекс (200). Штрихпунктирной линией показана стандартная величина интенсивности, а также положение рефлексов (111) и (200) для поликристаллического никеля [5]. Отношение площадей рефлексов (111) (93.9%) и (200) (6.1%) свидетельствует о текстурированности пленок никеля с преимущественной ориентацией кристаллитов [111]. Для поликристаллического никеля интенсивности рефлексов (111) и (200) составляет 100% и 46 %.

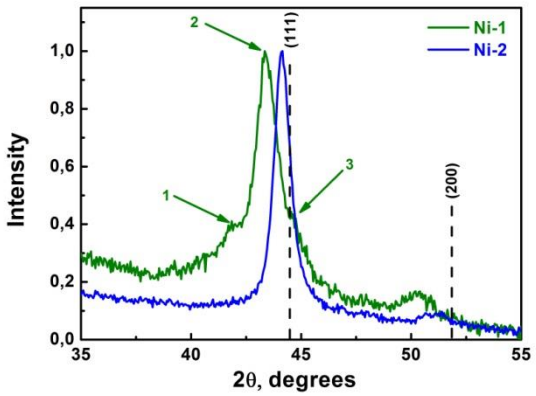


Рис. 1. Рентгенограммы пленок Ni-1 и Ni-2, полученные в геометрии Брэгга. Штрихпунктирными линиями показано стандартное положение рефлексов (111) и (200) для поликристаллического никеля [5].

Fig.1. X-ray patterns of the Ni-1 and Ni-2 films in the Bragg geometry. The dash-dotted lines indicate the standard position of the (111) and (200) reflections for polycrystalline nickel [5].

Как показали расчеты, размер кристаллитов для пленок Ni-1 и Ni-2 имеет значение ~5 и ~10 нм, соответственно. Кроме того, широкий рефлекс от плоскости (111) имеет неразрешенные пики, которые обозначены как 1,2 и 3 компоненты (рис. 1, Ni-1). Форма линии рефлекса (111) для образца Ni-1 похожа на форму линии рефлекса (110) для ранее исследуемых пленок железа, у которых наблюдалась ПМА [4].

Первый пик (компонента 1) на рентгенограмме пленки Ni-1 мы относим к нанокристаллитам никеля, у которых имеется микродеформация сжатия. Наиболее интенсивный второй пик (компонента 2) необходимо также приписать никелю, но со значением постоянной решетки на 2.6% больше, чем

табличное значение. Третий пик по своему положению и параметру кристаллической решетки, соответствует табличному значению для никеля (**a**=0.3524 нм).

В случае пленок железа плечо в области меньших углов дифракции мы приписывали фазе FeO [4]. Хотя и у никеля есть оксидная фаза (NiO), наиболее интенсивный рефлекс, от которой находится в данной области углов дифракции (2θ=43.4727, d=2.08 [5]), однако элементный анализ не выявил заметной концентрации кислорода в исследованных образцах. Положение данного рефлекса также заметно отличается от табличного значения для никеля. Дополнительным аргументом в пользу такой интерпретации пика №1 служит то обстоятельство, что у Ni-2 это плечо отсутствует (рис. 1), хотя данный образец осаждался при той же скорости, что и Ni-1. Таким образом, плечо на рентгенограмме Ni-1 не связано с оксидом никеля и обусловлено другими факторами. Этими факторами, как мы полагаем, являются микродеформации нанокристаллитов никеля (напряжения 2 рода), которые приводят не только к уширению дифракционных линий, но и к смещению их положения в область меньших или больших углов дифракции в зависимости от знака микродеформации. Поэтому 1-й пик, мы относим к нанокристаллитам никеля, но с микродеформациями сжатия. Если предположить, что фаза никеля (2-й пик, a=3.6146) квазиравновесная, то тогда можно считать, что часть нанокристаллитов этой “фазы” находится в упруго деформированном состоянии.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы пленок Ni-1 и Ni-2, полученные в скользящей геометрии.

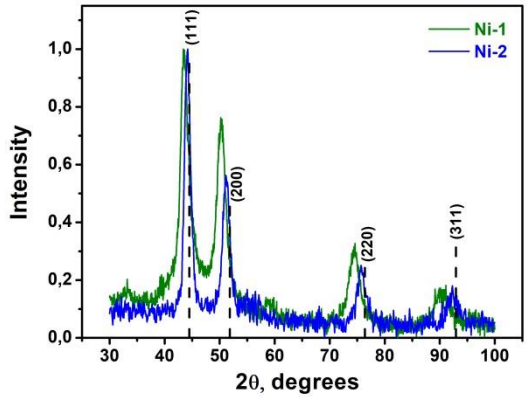


Рис. 2. Рентгенограммы пленок Ni-1 и Ni-2, полученные в скользящей геометрии. Штрихпунктирными линиями показано стандартное положение рефлексов для поликристаллического никеля [5]

Fig. 2. X-ray patterns of the Ni-1 and Ni-2 films in grazing geometry. Dash-dotted lines indicate the standard position of reflections for polycrystalline nickel [5]

Видно, что в скользящей геометрии, присутствуют четыре рефлекса от плоскостей (111), (002), (220) и (311). Результаты обработки этих рентгенограмм в виде зависимости постоянной решетки пленки **a** от угла **β** между поверхностью образца и кристаллическими плоскостями для образцов Ni-1 и Ni-2 приведены на рис. 3. Этот угол связан с углом дифракции 2θ следующим соотношением:

$$\beta = \theta - \alpha, \qquad (1)$$

где α – угол скольжения при съемке рентгенограммы в скользящей геометрии (2°).

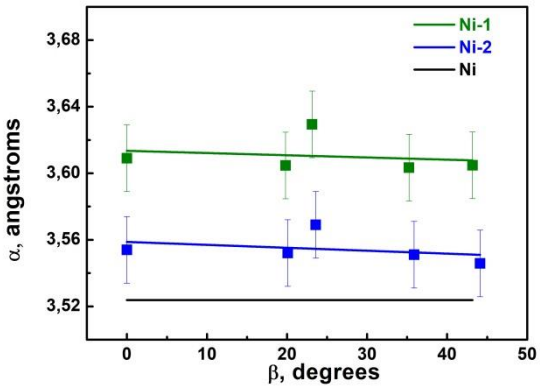


Рис. 3. Зависимость постоянной решетки *a* от угла β между поверхностью образца и кристаллическими плоскостями для пленок никеля. Сплошной черной линией показано табличное значение *a* для никеля [5]

Fig. 3. The dependence of the lattice constant *a* on the angle β between the sample surface and the crystal planes for nickel films. The solid black line shows the table value *a* for nickel [5]

Совместный анализ рентгенограмм, снятых в геометрии Брэгга и скользящей геометрии, свидетельствует об однородной деформации нанокристаллитов никеля (рис. 3). Нанокристаллиты никеля практически однородно деформированы во всех направлениях, поскольку постоянные решеток образцов Ni-1 и Ni-2 практически не зависят от угла β.

Различия в структурных параметрах образцов Ni-1 и Ni-2 существенно сказываются на их магнитных свойствах. На рис. 4 приведены петли магнитного гистерезиса для этих двух образцов.

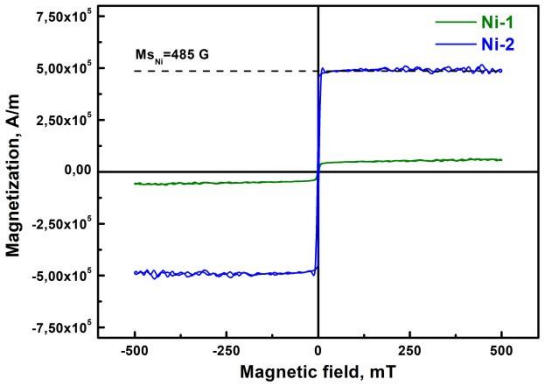


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса для образцов Ni-1 и Ni-2. Штрихпунктирной линией показано табличное значение намагниченности насыщения Ni [7]

Fig. 4. Magnetic hysteresis loops for Ni-1 and Ni-2 samples. The dash-dotted line shows the table value of the saturation magnetization for Ni [7]

Для обоих образцов наблюдаются узкие петли гистерезиса с величиной коэрцитивного поля $B_c \cong 2$ мТ. Однако намагниченность насыщения для образца Ni-1 $Ms=4.7 \times 10^4$ A/m на порядок меньше по

сравнению с намагниченностью насыщения для чистого никеля (Ms=4.9x10^5 A/m). У образца Ni-2 намагниченность насыщения соответствует намагниченности насыщения для чистого никеля. Таким образом, согласно магнитным измерениям, только десятая часть объема пленки Ni-1 находится в ферромагнитном состоянии. Эти результаты объясняются уменьшением величины обменного взаимодействия вследствие увеличения межатомного расстояния, как это следует из данных структурных исследований. Известно, что величина обменного взаимодействия уменьшается с расстоянием по экспоненте.

На рисунке 5 показан результат магнитных измерений пленки Ni-1 после термического отжига при температуре 723°K, в условиях вакуума (~10^{-3} Па).

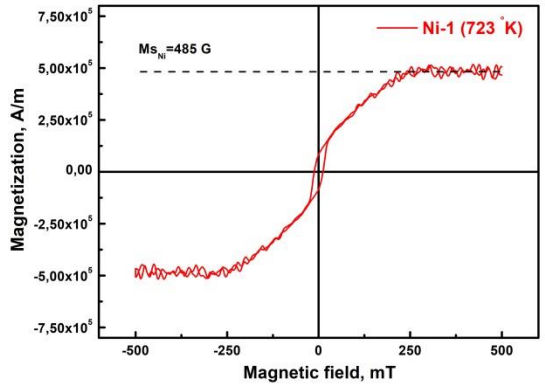


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса образца Ni-1, после термического отжига при температуре 723 °K, в условиях высокого вакуума (~10^{-3} Па). Штрихпунктирной линией показано табличное значение намагниченности насыщения никеля [7]

Fig. 5. Magnetic hysteresis loop of the Ni-1 sample, after thermal annealing at 723 °K, under high vacuum conditions (~ 10–3 Pa). The dash-dotted line shows the table value of the saturation magnetization for nickel [7]

После отжига пленка Ni-1 проявляет транскритический вид петли магнитного гистерезиса, что свидетельствует о наличии ПМА [8]. В частности, поле анизотропии достигает величины ~240 мТл, что составляет почти половину развертки по полю. Кроме того, намагниченность насыщения существенно возросла до значения, характерного для объемного поликристаллического никеля.

Заключение

Проведены исследования по влиянию микро- и макронапряжений на структуру и магнитные свойства тонких пленок Ni, сформированных по технологии ИСО. Все полученные нами пленки проявляют текстурированный рост, о чем свидетельствует интенсивный рефлекс от плоскости (111). Микронапряжения (внутренние напряжения) в исходно-осажденных пленках Ni, не влияют на проявление ПМА, однако существенно, почти на порядок, уменьшают величину намагниченности насыщения. Выяснилось, что в результате термического отжига в условиях высокого вакуума, пленки Ni проявляют ПМА с величиной поля анизотропии ~240 мТл. Исходя из полученных результатов, можно заключить о возможном применении исследуемой нами системы пленка/подложка в приложениях стрейнтроники.

Благодарности

Н.М. Лядов благодарит РФФИ (проект № 18-32-00203), за финансовую поддержу данных исследований.

Библиографические ссылки

1. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., Molnár S. von, Roukes M.L. et al. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* 2001; 294: 1488-1495.
2. Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Yu.K. Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and material science. *Phys.-Usp.* 2018; 61(12): 1175-1212.
3. Iwasaki By Shun-ichi. Perpendicular magnetic recording – Its development and realization. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and biological sciences*. 2009; 85(2): 37-54.
4. Lyadov N.M., Bazarov V.V., Vagizov F.G., Vakhitov I.R., Dulov E.N., Kashapov R.N. et al. Structural and magnetic studies of thin Fe57 films formed by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science.* 2016; 378: 114-119.
5. Mirkin L.I. Handbook of X-ray Analysis of Polycrystalline Materials. New York: Consultants Bureau; 1961. 731 p.
6. Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. Коэрцитивный спектрометр. Авторское свидетельство СССР №851293. 1981.
7. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. University of California: Wiley; 1996. 689 p.
8. Alvarez-Prado L.M., Alameda J.M. Micromagnetism of nanowires with low out-of plane-anisotropy. *Physica B*. 2004; 343: 241-246.

References

1. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., Molnár S. von, Roukes M.L. et al. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* 2001; 294: 1488-1495.
2. Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Yu.K. Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and material science. *Phys.-Usp.* 2018; 61(12): 1175-1212.
3. Iwasaki By Shun-ichi. Perpendicular magnetic recording – Its development and realization. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and biological sciences*. 2009; 85(2): 37-54.
4. Lyadov N.M., Bazarov V.V., Vagizov F.G., Vakhitov I.R., Dulov E.N., Kashapov R.N. et al. Structural and magnetic studies of thin Fe57 films formed by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science.* 2016; 378: 114-119.
5. Mirkin L.I. Handbook of X-ray Analysis of Polycrystalline Materials. New York: Consultants Bureau; 1961. 731 p.
6. Burov B.V., Nurgaliev D.K., Yasonov P.G. Koertsitivnyy spektrometr [Coercive spectrometer]. Avtorskoe svidetel'stvo USSR №851293. 1981.
7. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. University of California: Wiley; 1996. 689 p.
8. Alvarez-Prado L.M., Alameda J.M. Micromagnetism of nanowires with low out-of plane-anisotropy. *Physica B*. 2004; 343: 241-246.

ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Мазанко[1)], Д.С. Герцрикен[1)], О.А. Новомлынец[2)], Д.В. Миронов[3)], В.М. Миронов[3)]

[1)]*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com)*

[2)]*Черниговский национальный технологический университет, ул. Шевченко 95, 14035 Чернигов, Украина, oon1@ukr.net*

[3)]*Самарский государственный аграрный университет, ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия*, *dvonorim@mail.ru*

С помощью методов, основанных на использовании радиоактивных изотопов, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализа и Оже-спектроскопии изучали перераспределение атомов инертных газов по поверхности металлов под действием плазмы тлеющего разряда. Установлены особенности распределения атомов инертных газов по глубине диффузионной зоны, формы концентрационных профилей, скорости миграции и изменения в параметрах решетки металла, связанные с образованием газонаполненных пор.

Ключевые слова: миграция; тлеющий разряд; инертный газ; концентрационный профиль; изотоп.

THE INFLUENCE OF THE GLOW DISCHARGE ON THE DISTRIBUTION OF INERT GASES ON METAL SURFACES

V.F. Mazanko[1)], D.S. Gertsriken[1)], O.A. *Novomlynets*[2)], D.V. Mironov[3)], V.M. Mironov[3)]

[1)]*The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev, Ukraine, deciatinka@gmail.com*

[2)]*Chernihiv National University of Technology 95 Shevchenka Str., 14027 Chernihiv, Ukraine, oon1@ukr.net*

[3)]*Samara State Agrarian University, 2 Uchebnaya Str., 446442 Ust–Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru*

Using methods based on the use of radioactive isotopes, x-ray micro-x-ray micro-x-ray analysis and Auger spectroscopy studied the redistribution of inert gas atoms on the surface of metals under the action of glow discharge plasma. The features of the distribution of inert gas atoms in the depth of the diffusion zone, the shape of the concentration profiles, the migration rate and changes in the parameters of the crystal lattice associated with the formation of gas-filled pores are established.

Processing of materials (Al, Cu, Ni, Fe, Mo, W, Ti, C) and a number of their alloys in the glow discharge plasma burning in various media (He, Ar, Kr, Xe) leads to volumetric and surface diffusion of bombarding ions (10^{-8} – 10^{-15} cm^2/s) in the temperature range of 300-700 K. In this case, metastable solid solutions of metal-inert gas and gas-filled pores are formed. The form of the concentration profile, the depth of penetration and the concentration of inert gas in the solution depend on the duration and temperature of treatment, the nature of the bombaring ion and the composition of the medium, the structural-phase state of the metal.

Keywords: migration; glow discharge; inert gas; concentration profile; isotope.

Введение

Известно, что в процессе бомбардировки ионами с энергиями в несколько кэВ в плазме тлеющего разряда, несмотря на распыление поверхности, происходит непрерывно возобновляемое накопление бомбардирующих ионов в слое, соизмеримом с их свободным пробегом, и их миграция вглубь обрабатываемого металла. При этом глубина диффузионного проникновения ионов, бомбардирующих металл в тлеющем разряде с энергией W~ 1 кэв, превышает глубину проникновения имплантированных ионов с W~1 мэВ независимо от размера и растворимости бомбардирующих ионов [1].

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на алюминии, железе, цинке, меди, никеле, титане и др., подвергнутых ионной бомбардировке в тлеющем разряде, горящем в аргоне, криптоне или ксеноне. Иногда применяли смесь инертных газов. Обработка осуществлялась по диодной схеме, описанной в [1].

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, в процессе обработки образцов на их торцевых поверхностях образуются две области: внешняя – светлая и внутренняя – темная, что свидетельствует о наличии во внутренней области атомов радиоактивного криптона. Причем это справедливо не только для алюминия и железа, представленных на рисунке, но и других исследованных металлов и сплавов, в том числе и тугоплавких.

Из рассмотрения приведенных на рисунках авторадиограмм следует, что наблюдаемый характер распределения радиоактивного криптона, т.е. возникновение двух областей с различным содержанием инертного газа, не зависит от формы облучаемой поверхности образца. Так, в случае прямоугольной поверхности насыщенная инертным газом внутренняя область также имеет вид прямоугольника, а для цилиндрического образца – круга. Исследования, проведенные на образцах, имеющих в плане форму полукруга, эллипса, треугольника, многоугольника с числом сторон от 5 до 8 показали

те же закономерности. Причем данное распределение инертного газа сохраняется и в объеме металла по всей диффузионной зоне.

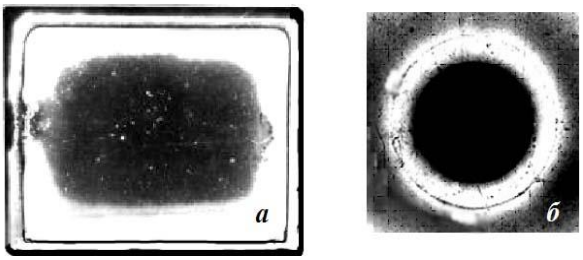


Рис. 1. Макроавторадиограммы поверхности железного образца прямоугольной (*а*) и алюминиевого цилиндрической (*б*) формы после обработки в плазме тлеющего разряда в течение 1 часа, ^{85}Kr

Fig. 1. Macroautoradiograms of the surface of the iron sample of rectangular (a) and aluminum cylindrical (b) shape after treatment in glow discharge plasma for 1 hour, ^{85}Kr

Исследование кинетики насыщения показало, что неравномерность в распределении начинается в первые секунды обработки (рис. 2 *а*). После ~ 10 мин. обработки вдоль края образца на торце (рис. 2 *б*) и на образующей появляются полосы в виде колец, практически не содержащие инертный газ. С увеличением времени бомбардировки ионами криптона на поверхности цилиндрического образца возникают новые концентрические круги с высоким содержанием инертного газа и его следами (рис. 2 *в, г*).

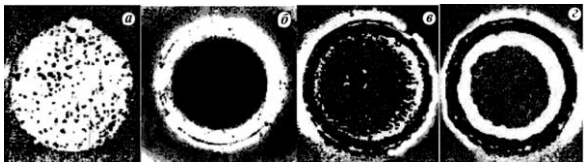


Рис. 2. Авторадиограммы торцевой поверхности образцов алюминия ∅ 1 см после ионной бомбардировки: *а* – 30 с, *б* – 15 мин., *в* – 90 мин., *г* – 5 час., ^{85}Kr

Fig. 2. Autoradiograms of the end surface of aluminum samples ∅ 1 cm after ion bombardment: a – 30 s, b – 15 min., b – 90 min., g – 5 hours., ^{85}Kr

Подобная неравномерность при больших временах обработки свойственна также другим металлам и бомбардирующим ионам инертных газов (рис. 3). Более того, обедненная область размером менее 1 мм диаметром может возникнуть даже в середине торца, но, как правило, в центре присутствует инертный газ.

Следовательно, если обеднение краев можно объяснить более сильным распылением, то возникновение концентрических кругов или подобных прямо- и многоугольников на обработанной поверхности, очевидно, имеет другую причину. По-видимому, это связано с какими-то особыми условиями протекания поверхностной диффузии. При этом в обедненных зонах возникают новые свойства. Так, попытка нанести гальваническое покрытие на всю обработанную торцевую поверхность, в частности, никель на медь и железо на железо и алюминий, не увенчалась успехом. В соответствии с данными металлографии и авторадиографического анализа наносимый металл оказался только на тех участках поверхности, где присутствовал инертный газ. Кроме того, согласно [1-3], на вышеуказанных участках обработанных железа и алюминия замедлена коррозия в различных агрессивных средах.

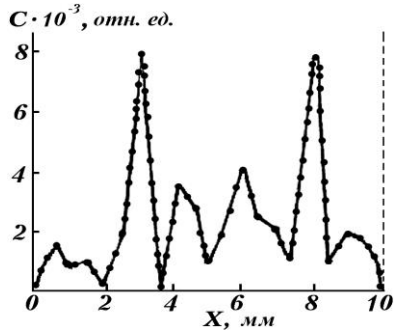


Рис. 3. Распределение ксенона по поверхности вдоль диаметра никелевого цилиндрического образца после бомбардировки ионами Xe с энергией 1 кэВ в течение 72 ч, Оже-спектроскопия

Fig. 3. The distribution of xenon on the surface along the diameter of a cylindrical Nickel sample after bombardment with Xe ions with energy of 1 Kev within 72 h, Auger spectroscopy

Отметим, что в тех местах поверхности, где инертный газ присутствует, распределение инертных газов является равномерным по изучаемому участку. На примере аргона и криптона, проникающих в алюминий, медь, никель и железо было обнаружено, что нет никакой взаимосвязи между локализацией меченых атомов инертных газов, растворяющихся в процессе ионной бомбардировки в металле, и дефектами кристаллической структуры.

О наличии незначительного количества инертного газа на обедненных краях торца после ионной бомбардировки в плазме тлеющего разряда можно было судить по макроавторадиограммам образцов после удаления радиоактивного слоя в центральной части поверхности. Так, после экспозиции в течение одного месяца на пленках появилось слабое и неравномерное почернение, для центральной части для такого почернения было достаточно нескольких часов. То же самое было на пленке, прижатой к образующей цилиндрического образца и взаимно перпендикулярным граням кубического образца.

Исследования концентрации аргона в алюминии, проведенные методом ВИМС с диаметром распыляющего пучка 50 мкм, т.е. дающие интегральную информацию по площади ~$2 \cdot 10^{-2}$ мм^2, показали, что ионный ток на краях образца пренебрежимо мал по сравнению с таковым для центральной части. Причем, если после снятия слоя в ~ 5 мкм в центральной части уменьшилось содержание аргона и, следовательно, ионный ток, то на краях величина тока осталась без изменений.

Однако рентгеноструктурный анализ образцов алюминия, насыщенных аргоном или ксеноном в аналогичных условиях, показал, что параметр решетки не только в центральной части, но и на краях образца выше, чем в исходном состоянии до обработки a_{Al} = 0.40497 нм (табл. 1). Отметим, что при

насыщении решетка алюминия сохраняет кубическую симметрию.

Таблица 1. Периоды решетки a_{Al} после бомбардировки ионами Ar, Kr и Xe, 24 ч, 1 кэВ

Table 1. Periods of the a_{Al} lattice after bombardment with Ar, Kr and Xe ions, 24 h, 1 Kev

Элемент	В центре	На краях
Аргон	0,40526	0,40507
Криптон	0,40538	0,40508
Ксенон	0,40557	0,40511

Можно было бы предположить, что изменение параметра a_{Al} на краях образца связано, в первую очередь, с тем незначительным проникновением, которое все же имеет место. Однако согласно данным работ [4], помимо растворения инертного газа также происходит образование газонаполненных пор, то есть даже то небольшое количество вещества, которое проникло в алюминий не может быть полностью в твердом растворе, и столь заметное увеличение параметра решетки наряду с уширением дифракционных максимумов, скорее всего, связано с макро- и микронапряжениями, возникающими при ионной бомбардировке. В этой связи краевая часть образцов была исключена из рассмотрения, и образцы перед дальнейшими исследованиями протачивались для ее удаления.

При исследовании насыщения криптоном медной фольги толщиной 10 мкм было установлено, что параметр решетки (в областях, содержащих газ) изменяется пропорционально времени ионной бомбардировки:

τ	0	15 с	20 минут	1 час	18 часов	2 суток
a, нм	0,36184	0,36189	0,36205	0,36217	0,36232	0,36249

При этом плотность содержащей инертный газ меди уменьшилась с ростом τ и после 48 часов обработки достигла значения 8.3399 г/см^3 ($\rho_{исх}$ = 8.89278 г/см^3). Количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку n_a, составило 3.6. При 15 с величина n_a = 4, а при 1 ч – 3.9. То есть наблюдается переход от твердого раствора замещения к твердому раствору вычитания подобно тому, что следует из анализа результатов работ [1, 3], проведенных на алюминии. Однако предположение авторов [1] о возможном появлении упорядоченной фазы между двумя типами твердого раствора в данной работе не подтвердилось.

Заключение

Обработка материалов (Al, Cu, Ni, Fe, Mo, W, Ti, C) и ряда их сплавов в плазме тлеющего разряда, горящего в различных средах (He, Ar, Kr, Xe) приводит к объемной и поверхностной диффузии бомбардирующих ионов (10^{-8} – 10^{-15} см^2/с) в интервале температур 300 – 700 К. При этом образуются метастабильные твердые растворы металл-инертный газ и газонаполненные поры. Форма концентрационного профиля, глубина проникновения и концентрация инертного газа в растворе зависят от длительности и температуры обработки, природы бомбардирующего иона и состава среды, структурно-фазового состояния металла.

Библиографические ссылки

1. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академпериодика; 2006. 280 с.
2. Тышкевич В.М. Влияние ионной бомбардировки на коррозионную стойкость армко-железа. *ДАН УССР. Сер. А.* 1981; (6): 96–98.
3. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Изучение процессов, происходящих в металлах при бомбардировке ионами инертных газов. В кн.: Труды XI Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (25-27 мая 1981 г.), г. Москва. М.: МГУ; 1982. С. 449–454.
4. Гуревич М.Е., Крушинская Л.А., Лариков Л.Н. Исследование процессов распухания алюминия, облученного низкоэнергетическими ионами аргона. *ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1985; 1(34): 20–22.

References

1. Gertsriken D.S., Tyshkevich V.M. Tleyushchiy razryad i inertnye gazy v metallakh. Kiev: Akademperiodika; 2006. 280 s. (In Russian).
2. Tyshkevich V.M. Vliyanie ionnoy bombardirovki na korrozionnuyu stoykost' armko-zheleza. *DAN USSR. Ser. A.* 1981; (6): 96–98. (In Russian).
3. Gertsriken D.S., Tyshkevich V.M., Fal'chenko V.M. Izuchenie protsessov, proiskhodyashchikh v metallakh pri bombardirovke ionami inertnykh gazov. V kn.: Trudy XI Vsesoyuznogo soveshchaniya po fizike vzaimodeystviya zaryazhennykh chastits s kristallami (25-27 maya 1981 g.), g. Moskva. M.: MGU; 1982. S. 449–454. (In Russian).
4. Gurevich M.E., Krushinskaya L.A., Larikov L.N. Issledovanie protsessov raspukhaniya alyuminiya, obluchennogo nizkoenergeticheskimi ionami argona. VANT. Ser. *Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie*. 1985; 1(34): 20–22. (In Russian).

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ ДЕФОРМАЦИИ И НАГРЕВА

В.Ф. Мазанко[1)], Д.С.Герцрикен[1)], Д.В. Миронов[2)], В.М. Миронов[2)]
[1)]*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,*
бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com)
[2)]*Самарский государственный аграрный университет,*
ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия, *dvonorim@mail.ru*

В настоящей работе проведено исследование влияния одновременного действия магнитоимпульсной деформации и нагрева на перераспределение атомов. Показано, что одновременное действие скоростной пластической деформации и нагрева способствует изменению формы профиля распределения инертного газа. Установлено, что влияние температуры и параметров импульсной деформации на миграцию атомов инертного газа в кристаллической решетке металла проявляется различным образом.

Ключевые слова: нагрев; импульсная деформация; концентрационное распределение.

REDISTRIBUTION OF ATOMS AT SIMULTANEOUS ACTION OF DEFORMATION AND HEATING

V.F. Mazanko[1)], D.S. Gertsriken[1)], D.V. Mironov[2)], V.M. Mironov[2)]
[1)]*Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,*
36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev, Ukraine, deciatinka@gmail.com
[2)]*Samara State Agrarian University,*
2 Uchebnaya Str., 446442 Ust–Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru

In this paper, we study the effect of the simultaneous action of magnetoimpulse deformation and heating on the redistribution of atoms. It is shown that the simultaneous action of high-speed plastic deformation and heating contributes to changing the shape of the distribution profile of inert gas. It is established that the influence of temperature and parameters of pulse deformation on the migration of inert gas atoms in the metal crystal lattice is manifested in different ways.

Experiments were carried out on aluminum AB 000 saturated with krypton by ion bombardment in glow discharge plasma and subjected to magnetic pulse effect.

With the simultaneous action of heating and de-formation, a number of competing processes occur: thermal desorption and migration to the pores along the grain faces, originating from the near-surface layers (up to 1/3 of the diffusion zone), and further penetration into the metal depth along the bulk mechanism, starting from a depth of more than 20-50 microns, with the formation of a solid solution with a variable concentration and microfine pores.

Key words: heating; pulse deformation; concentration distribution.

Введение

Известно, что для миграции атомов в условиях действия импульсных электромагнитных полей или электрических токов, сопровождающихся пластической деформацией, не требуется изотермический отжиг, т.е. активация процесса диффузии происходит за счет энергии деформации и импульсного поля. Для разделения вклада каждого из этих факторов в указанные процессы необходимо выяснение особенностей протекания диффузионных процессов при мощных импульсных полях или токах в отсутствие макроскопической пластической деформации. Такие условия возникают при ионной бомбардировке металла в плазме тлеющего разряда. Одновременное воздействие на металлы и сплавы деформаций (ударных волн) и физических полей различной природы приводит к существенно большему влиянию на процессы диффузии и фазообразования, чем каждое нагружение в отдельности.

Основная часть

Эксперименты проводили на алюминии АВ 000, насыщенном криптоном путем ионной бомбардировки в плазме тлеющего разряда по методике [1] и подвергнутому магнитноимпульсному воздействию. Такая обработка в течение 10 мкс позволяла осуществить скоростное пластическое деформирование внешней поверхности трубчатого образца со скоростью 5.10^3 c^{-1} при ее разогреве вихревыми токами до температуры не ниже 673 К [2]. Особенности перераспределения и миграции атомов изучали методами послойного радиометрического анализа и микроавторадиографии.

В отличие от атомов металлов, обладающих взаимной растворимостью и нерастворимых в равновесных условиях (таллий, цезий), для которых с ростом скорости пластической деформации $\dot{\varepsilon}$ и температуры нагружения T наблюдается увеличение глубин проникновения мигрирующих атомов и коэффициентов диффузии (массопереноса) [3,4], нагрев в процессе скоростной пластической деформации металла, содержащего атомы инертных газов, приводит к иным результатам.

Особенности перераспределения атомов при деформировании с нагревом показаны на рис. 1 *а*. Для сравнения на рис. 1 *б* приведены профили распределения диффундирующих атомов при деформировании без нагрева.

Как следует из сопоставления представленных результатов, действие только импульсной деформации приводит к дальнейшему проникновению криптона ^{85}Kr в глубь алюминия подобно миграции атомов изотопа алюминия ^{26}Al. Одновременное действие скоростной пластической деформации и нагрева способствует изменению формы профиля распределения инертного газа.

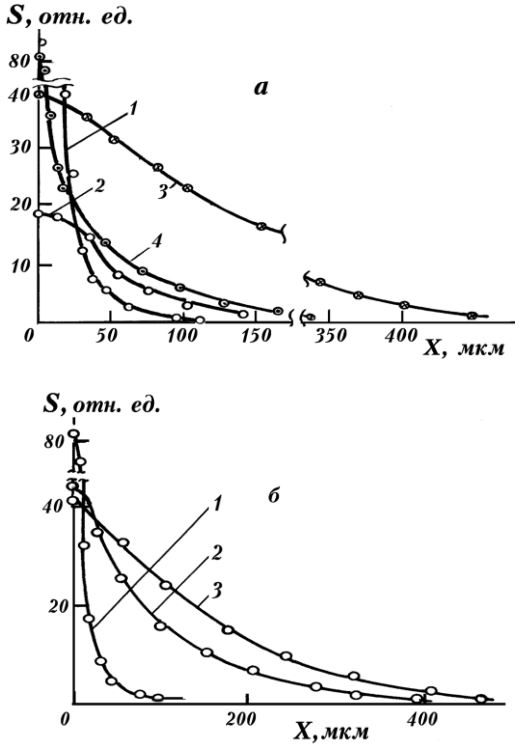


Рис. 1. Концентрационные профили в алюминии, подвергнутом деформации при температуре 673 К (*а*) и без нагрева (*б*): исходное распределение ^{85}Kr (*1*), распределение после деформации ^{85}Kr (*2*), ^{26}Al (*3*), ^{206}Tl (*4*)

Fig. 1. Concentration profiles in the aluminum subjected to deformation at a temperature of 673 To (a) and without heating (b): initial distribution of ^{85}Kr (1), distribution after deformation of ^{85}Kr (2), ^{26}Al (3), ^{206}Tl (4)

Концентрация газа в приповерхностном слое (до 30 мкм) уменьшается почти в 7 раз. Однако за пределами этой области наблюдается увеличение глубины проникновения меченых атомов криптона, поскольку их миграция происходит за пределами зоны термического влияния практически в условиях деформации без нагрева. На участке от ~30 до ~150 мкм это распределение (кривая *2*) подобно распределению криптона при насыщении в плазме (кривая *1*) и атомов таллия ^{206}Tl проявляются в наличии большей глубины проникновения и (кривая *4*), нерастворимого в алюминии. В то же время есть отличия от миграции атомов ^{26}Al (кривая *3*), которые иного характера концентрационного профиля. Подвижность атомов криптона при одновременном действии деформации и нагрева уменьшается более, чем в 30 раз по сравнению с деформированием без нагрева и достигает значения D_M = 0,7 см^2/с, в то же время различие в значениях коэффициентов миграции собственных атомов в алюминии, а также нерастворимого в равновесных условиях атомов таллия значительно меньше. Они составляют 18 и 22 см^2/с (Al), 9 и 12 см^2/с (Tl) соответственно для деформирования без нагрева и при 673 К. Таким образом, видно, что влияние температуры на миграцию атомов инертных газов и атомов металлов проявляется различным образом. Так, для инертных газов имеет место значительное замедление их перераспределения, в то время как для атомов металлов наблюдается незначительный рост значений коэффициентов диффузии с повышением температуры деформирования. Искажение исходного концентрационного профиля (рис. 1 *а*, кривые *1* и *2*) происходит, по-видимому, не только вследствие миграции атомов криптона в глубь металла, но и в результате выхода газа за его пределы. При этом, как показывает авторадиографический анализ, помимо выхода газа происходит и интенсивное порообразование (рис. 2 *а*). Тем не менее, даже на внутренней поверхности вскрывшейся поры содержится некоторое количество радиоактивного изотопа криптона (рис. 2 *б*).

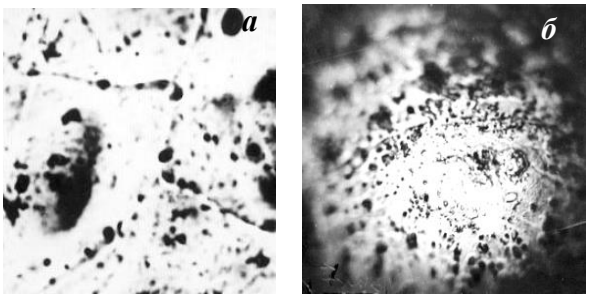


Рис. 2. Микроавторадиограммы поверхности образца (*а*), х 650, и вскрывшейся поры (*б*), х2000

Fig. 2. Microautoradiography the sample surface (a), x 650, and revealed pores (b), X2000

Кроме того, импульсное воздействие, происходящее одновременно с нагревом, стимулирует не только проникновение атомов инертного газа в глубь металла, но и оказывает некоторое влияние на их выход за пределы металла. Влияние нагрева при деформации на концентрацию атомов инертного газа в приповерхностных слоях проявляется также в изменении значений параметров кристаллической решетки алюминия. Так, согласно данным рентгеноструктурного анализа, при деформации без нагрева происходит небольшое (менее 0,01%) уменьшение значения *a*, в то время как при нагреве величина *a* снижается на ~0,03% и приближается к ее значению для исходного алюминия.

Таким образом, из анализа приведенных результатов следует, что влияние температуры и импульсной деформации на миграцию атомов инертного газа в кристаллической решетке металла проявляется различным образом. Температура, как это и следовало ожидать, приводит к выходу инертного газа, в то время как под действием скоростной пластической деформации имеет место перераспределение атомов в глубь металла даже при комнатной температуре.

Заключение

При одновременном действии нагрева и деформации происходит ряд конкурирующих процессов: термодесорбция и миграция к порам по границам зерен, происходящая из приповерхностных слоев (до 1/3 диффузионной зоны), и дальнейшее проникновение в глубь металла по объемному механизму, начиная с глубины более 20 - 50 мкм, с образованием твердого раствора с переменной концентрацией и мелкодисперсных пор.

Библиографические ссылки

1.Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академпериодика; 2006. 280 с.
2.Д.С. Герцрикен [и др.] Влияние высокоэнергетических импульсных воздействий на подвижность атомов в металлах и сплавах при низких температурах. В кн.: «Физика структуры и свойств твердых тел». Куйбышев: Куйбышев. ун-т; 1987. С. 3-17
3. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. Киев.: Наукова Думка;1991. 205 с
4. Штеренберг А.М., Мазанко В.Ф., Герцрикен Д.С., Миронов В.М., Миронов Д.В., Бобырь С.О. Влияние тлеющих и дуговых разрядов на диффузионные процессы. Москва: Инновационное машиностроение; 2018. 379 с.

References

1.Gertsriken D.S., Tyshkevich V.M. Tleyushchiy razryad i inertnye gazy v metallakh. Kiev: Akademperiodika; 2006. 280 s. (In Russian)
2.D.S. Gertsriken [i dr.] Vliyanie vysokoenergeticheskikh impul'snykh vozdeystviy na podvizhnost' atomov v metallakh i splavakh pri nizkikh temperaturakh. V kn.: «Fizika struktury i svoystv tverdykh tel». Kuybyshev: Kuybyshev. un-t; 1987. S. 3-17. (In Russian)
3. Gertsriken D.S., Mazanko V.F., Fal'chenko V.M. Impul'snaya obrabotka i massoperenos v metallakh pri nizkikh temperaturakh. Kiev: Naukova Dumka;1991. 205 s (In Russian).
4. Shterenberg A.M., Mazanko V.F., Gertsriken D.S., Mironov V.M., Mironov D.V., Bobyr' S.O. Vliyanie tleyushchikh i dugovykh razryadov na diffuzionnye protsessy. Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie; 2018. 379 s. (In Russian).

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ ИЗ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.Б. Марков[1)], Е.В. Яковлев[1), 2)], Д.А. Шепель[1)], А.В. Соловьев[1)]
[1)]*Томский научный центр СО РАН, пр. Академический 10/4, 634055Томск, Россия*
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН,*
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия
almar@lve.hcei.tsc.ru, yakovev@lve.hcei.tsc.ru, dashepel@lve.hcei.tsc.ru

Представлены результаты исследований электронно-пучкового синтеза поверхностного сплава никель-алюминий. Сплав формировался путем перемешивания в жидкой фазе трехслойной Ni – Al –Ni системы на стальной подложке низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) микросекундной длительности. В работе путем решения уравнения теплопроводности был определен оптимальный режим облучения для формирования поверхностного сплава. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что в результате облучения НСЭП формируется поверхностный сплав, представляющий собой высокотемпературную интерметаллическую фазу NiAl. Толщина поверхностного сплава составляет 4-5 мкм. Установлено, что износостойкость сформированного NiAl поверхностного сплава в 2.7 раза выше по сравнению с исходной стальной подложкой.

Ключевые слова: низкоэнергетический сильноточный электронный пучок; поверхностный сплав; сплав никель-алюминий; износостойкость.

FORMATION OF SURFACE ALLOYS FROM LAYER COMPOSITE COATINGS WITH A LOW-ENERGY HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM

A.B. Markov[1)], E.V. Yakovev[1), 2)], D.A. Shepel[1)], A.V. Solovjev[1)]
[1)]*Tomsk Scientific Center SB RAS, 10/4 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia*
[2)]*Institute of High Current Electronics,*
10/4 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia
almar@lve.hcei.tsc.ru, yakovev@lve.hcei.tsc.ru, dashepel@lve.hcei.tsc.ru

The results of studies of electron-beam synthesis of nickel-aluminum surface alloy are presented. The alloy was formed by mixing in the liquid phase of a three-layer Ni - Al – Ni system on a steel substrate with a low-energy high-current electron beam (LEHCEB) of microsecond duration. In the work, by solving the heat conduction equation, the optimal irradiation regime for the formation of a surface alloy was determined. The data of X-ray structural analysis showed that as a result of the LEHCEB irradiation, a surface alloy is formed, which represents the high-temperature intermetallic NiAl phase. The thickness of the surface alloy is 4-5 microns. It was established that the wear resistance of the surface alloy formed by NiAl is 2.7 times higher compared to that for the initial steel substrate.

Key words: low-energy high-current electron beam; surface alloy; nickel-aluminum alloy; wear resistance.

Введение

В настоящее время существует множество методов нанесения интерметаллических покрытий, таких как электроосаждение, осаждение из паровой фазы (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), термическое и холодное напыление, механическое легирование, индукционный высокоэнергетический нагрев, лазерное и электронно-пучковое легирование а, также, формирование покрытия путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1,2]. Все они обладают своими достоинствами и недостатками. Также при нанесении интерметаллических Ni-Al покрытий существуют трудности, связанные со значительным различием в физических свойствах никеля и алюминия, например, их температур плавления и, коэффициентов термического расширения. Отдельной проблемой является низкая адгезия покрытия к подложке [2]. В данной работе для формирования поверхностного интерметаллического соединения Ni-Al использовалась электронно-пучковая машина РИТМ-СП (ООО Микросплав, Томск, Россия), действующая на основе разработанного в Институте сильноточной электроники СО РАН источника низкоэнергетических сильноточных электронных пучков (НСЭП) [3]. Отличительной особенностью этой машины является широкоапертурный пучок, который обеспечивает равномерность физических свойств по всей площади покрытия, а электронно-пучковый метод обеспечивает отсутствие проблем с адгезией за счет вплавления покрытия в подложку. Сформированный с помощью НСЭП поверхносный сплав интерметаллического соединения и является объектом исследований данной работы. Целями данной работы является: 1) экспериментальное и расчетное исследование оптимальных режимов формирования интерметаллического поверхностного сплава Ni-Al на подложках из углеродистой стали; 2) изучение структуры формированного сплава; 3) изучение практически важных свойств сформированных покрытий.

Методика эксперимента

В качестве подложек использовали образцы из

Ст3 (0.17 C, 0.04 P, 0.04 S, 1.4 Mn, 0.4 Si, Fe – остальное, в вес.%), размерами 15×15×2 мм. Поверхностный сплав формировался путем однократного НСЭП облучения многослойной системы чередующихся слоев никеля и алюминия общей толщиной 2,5 мкм: Ni (0,5 мкм)–Al (1.5 мкм)–Ni (0,5 мкм) – подложка (Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe). Перед осаждением слоев исходные подложки облучали НСЭП для очистки их поверхности от атмосферных газов и оксидных пленок. Плотность энергии НСЭП как для предварительного облучения подложки, так и для последующего облучения многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe определялась с помощью моделирования температурных полей и составляла Es=4.2±0.9 Дж/см^2. Параметры НСЭП были следующие: энергия электронов 20 кэВ, длительность импульса 2.5 мкс. Количество импульсов при предварительном и последующем облучении было 30 и 1, соответственно. В работе проведены исследования морфологии и топографии поверхности образцов с помощью методов растровой электронной микроскопии (Philips SEM-515) и оптической профилометрии (МНП-1). Элементный состав поверхностного слоя определяли с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДС). Фазовый состав поверхностного слоя определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (Shimadzu-5000) методом скользящего пучка с углом наклона ω=5°.

Результаты и их обсуждение

В результате расчетов было установлено, что порог плавления чистых Al, Ni и Ст3 составляет 2.3, 3.8 и 2.1 Дж/см^2, соответственно. Порог плавления многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe находится в интервале 4.2-4.3 Дж/см2. На рис. 1 представлена рассчитанная зависимость толщины расплавленного слоя, образующегося на облучаемой поверхности под воздействием НСЭП, от его плотности энергии. Первая порция расплава появляется при плотности энергии НСЭП 1.6 Дж/см^2, причем плавиться начинает Al слой под поверхностью. С увеличением плотности энергии до 1.8 Дж/см^2 происходит постепенное увеличение толщины расплава в алюминиевом слое. При 1.8 Дж/см^2 уже весь Al слой находится в расплавленном состоянии, а при дальнейшем увеличении плотности энергии толщина расплава не меняется, растет только время его жизни. При 3.5 Дж/см^2 поочередно начинают плавиться Ni слои: первым плавится слой, расположенный на облучаемой поверхности, при этом, в материале подложки плавления еще нет. Плотность энергии при которой плавятся все пленки (4.2-4.3 Дж/см^2), соответствует порогу плавления системы, она отмечена на кривой белой точкой. При этой плотности энергии частично плавится и подложка. При дальнейшем увеличении плотности энергии толщина расплавленного слоя продолжает расти практически линейно. Но при плотностях энергии более 7 Дж/см^2 зависимость отклоняется от линейной, поскольку начинается испарение материала с поверхности и часть энергии тратится на него. Таким образом, оптимальная плотность энергии НСЭП для синтеза высокотемпературной интерметаллической фазы NiAl составляет 4.2-4.3 Дж/см^2.

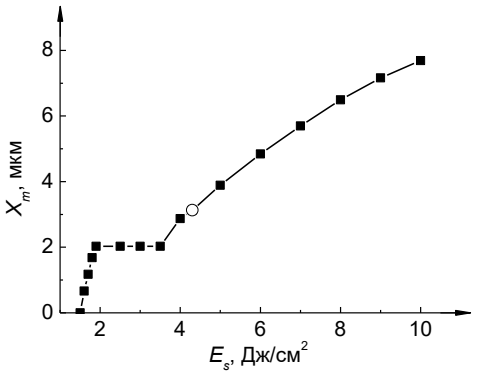


Рис. 1. Зависимость толщины расплава от плотности энергии НСЭП для многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe

Fig. 1. Thickness of the melt vs LEHCEB energy density for multilayer system Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe

Изображение структуры поперечного шлифа образцов со сформированным многослойным Ni-Al покрытием до облучения НСЭП представлено на рис. 2. Как видно из рисунка, Ni-Al покрытие до облучения представляет собой достаточно однородные чередующиеся пленки, среднее значение толщины всего покрытия составляет 2.4±0.1 мкм, а максимальное и минимальное значение ≈2.6 и ≈2.3 мкм, соответственно. На шлифе можно отчетливо различить три отдельных слоя, толщина которых, считая от поверхности, составляет ≈0.45, ≈1.5 и ≈0.45 мкм, соответственно.

Исследование фазового состава поверхностного слоя проводили для исходной подложки, образца с многослойным Ni-Al покрытием (до облучения) и образца со сформированным поверхностным сплавом (после облучения НСЭП). Полученные рентгенограммы представлены на рис. 3. Как видно из рисунка фазовый состав для подложки в исходном состоянии, как и ожидалось, представлен единственной фазой α-Fe (рис. 3а). После напыления многослойного Ni-Al покрытия, на дифракционной картине закономерно появляются пики Ni и Al (рис. 3б). Формирование поверхностного сплава путем однократного электронно-пучкового перемешивания многослойной Ni-Al системы приводит к качественному изменению фазового состава. Из рис. 3в видно, что пики Ni и Al на дифракционной картине отсутствуют, а все присутствующие пики идентифицируются как фаза интерметаллического соединения NiAl. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате жидкофазного НСЭП перемешивания многослойного Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe покрытия эквиатомного состава формируется интерметаллическая высокотемпературная фаза NiAl.

Результаты трибологических испытаний, а также измерения микротвердости поверхности для исходной подложки и образцов с Ni-Al покрытием до и после облучения НСЭП показали, что коэффициент износа для исходной стальной подложки

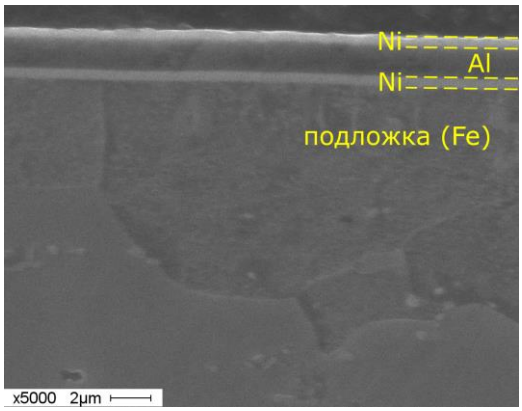


Рис. 2. РЭМ изображения структуры поперечного шлифа образцов с многослойным Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5) покрытием до облучения НСЭП

Fig. 2. SEM image of the structure of the cross-section of samples with multilayer Ni (0.5) / Al (1.5) / Ni (0.5) coating before LEHCEB irradiation

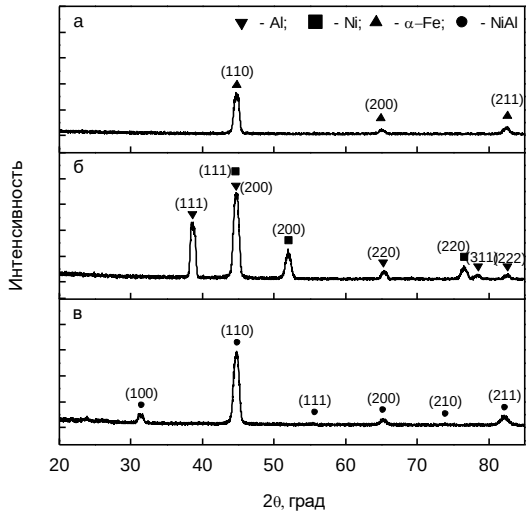


Рис. 3. Рентгенограммы образцов полученные методом скользящего пучка. а – исходный образец, б и в – образцы с многослойным Ni-Al покрытием до и после облучения НСЭП, соответственно

Fig. 3. Radiographs of the samples obtained by the method of a sliding beam. a - the original sample, b and c - samples with a multilayer Ni-Al coating before (b) and after (c) LEHCEB irradiation

составляет 0.8×10^{-4} мм^3/(Н×м). Значение микротвердости поверхности для исходного образца составляет HV=1.13 ГПа. Напыление на подложку Ni-Al многослойного покрытия приводит к уменьшению износостойкости более чем в 2.5 раза (коэффициент износа увеличивается до 2.1×10^{-4} мм^3/(Н×м)). Причина такого уменьшения износостойкости заключается в том, что под нагрузкой контртела, верхний слой никеля разрушается и при трении контртела с поверхностью образца действует как абразив, увеличивая износ подложки. При этом микротвердость поверхностного слоя незначительно выше, чем для подложки без покрытия HV=1.23 ГПа. В результате электронно-пучкового перемешивания Ni-Al многослойной системы и формирования поверхностного сплава происходит увеличение износостойкости в 2.7 раза по сравнению с исходным образцом (коэффициент износа уменьшается до 0.3×10^{-4} мм^3/(Н×м)). Значение микротвердости поверхностного слоя составляет HV=1.76 ГПа, что также выше исходной подложки на 55%. Понятно, что повышение механических свойств поверхностного сплава связано с формированием более твердой и износостойкой интерметаллической NiAl фазы.

Заключение

С помощью проведенного моделирования температурных полей в многослойной системе Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe было установлено, что порог плавления всех пленок этой системы находится в интервале 4.2-4.3 Дж/см^2, и эта плотность энергии является оптимальной для формирования поверхностного Ni-Al сплава.

В результате облучения НСЭП микросекундной длительности многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe и перемешивания пленок в жидкой фазе формируется поверхностный сплав, состоящий в основном из интерметаллической высокотемпературной фазы NiAl.

Показано, что износостойкость сформированного NiAl поверхностного сплава в 2.7 раза выше износостойкости исходной стальной подложки.

Библиографические ссылки

1 Sierra C., Vazquez A.J. NiAl coatings on carbon steel by self-propagating high-temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherence and porosity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005; 86(1): 33–42.
2 Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., и др. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear* 2012; 274-275: 298 – 305.
3 Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G. A РИТМ-СП facility for the surface alloying. *Instruments and Experimental Techniques* 2011; 54(6): 862–866.

References

1 Sierra C., Vazquez A.J. NiAl coatings on carbon steel by self-propagating high-temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherence and porosity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005; 86(1): 33–42.
2 Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., et al. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear* 2012; 274-275: 298 – 305.
3 Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G. A РИТМ-СП facility for the surface alloying. *Instruments and Experimental Techniques* 2011; 54(6): 862–866.

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ МИШЕНИ CuO: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.Т. Пашаян[1)], К.Е. Авджян[2)], В.М. Анищик[3)]
[1)]*Институт физических исследований НАН РА,*
0203 Аштарак-2, Армения, stpashayan@gmail.com
[2)]*Институт радиофизики и электроники НАН РА,*
ул. Бр. Алиханян 1, 0203 Аштарак, Армения, avjyan@gmail.com
[3)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, anishchik@bsu.by

Методом вакуумного импульсного лазерного осаждения из керамической мишени CuO выращены тонкие пленки наноразмерной толщины на подложках из стекла и сапфира. Для определения характеристик полученных пленок применялись оптические методы и методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского энергодисперсионного анализа и измерения шероховатости поверхности. Исследовано влияние температуры роста и отжига на состав полученных пленок, шероховатость поверхности и их способность к поглощению света. Показано, что пленки, предварительно осажденные в диапазоне температур подложки до 400 °С, имеют шероховатость поверхности не более 6 нм. После отжига сильно развитая поверхность пленки сглаживается и на ней присутствуют частицы довольно крупных размеров (порядка толщины пленки), а шероховатость увеличивается до 17 нм. Отжиг пленок приводит также к уменьшению поглощения в длинноволновой части оптического диапазона (при λ > 750 нм). Полученные результаты могут быть использованы для разработки устройств оптоэлектроники и солнечных элементов.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение; наноразмерные пленки; оксиды меди; температура отжига; шероховатость поверхности; спектр поглощения*.*

PULSED LASER DEPOSITION OF NANO-SIZED THIN FILMS FROM COPPER OXIDE TARGET: MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES

S.T. Pashayan[1)], K.E. Avjyan[2)], В.М. Анищик[3)]
[1)]*The Institute for Physical Research of NAS of RA, 0203 Ashtarak-2, Armenia, stpashayan@gmail.com*
[2)]*The Institute of Radiophysics & Electronics of NAS of RA*,
1 Br. Alikhanian Str., 0203 Ashtarak, Armenia, avjyan@gmail.com
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by*

Vacuum pulsed laser deposition from CuO target was used to grow thin films of nanoscale thickness on glass and sapphire substrates. To determine the characteristics of the films obtained, optical methods and methods of scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive analysis (EDX), and surface roughness measurements were used. SEM images confirm the preparation of tightly packed structures with an average grain size of up to 1 μm. According to EDX analysis, the composition of the films obtained is close to the composition of copper oxide CuO. The effect of the growth temperature and annealing on the surface roughness of the obtained films and their ability to absorb light was investigated. It is shown that films as deposited in the temperature range of the substrate up to 400 ° C have a surface roughness of no more than 6 nm. After annealing, the film surfaces is highly developed and smoothed, and the presence of particles of rather large sizes (about the film thickness) is detected on it and the surface roughness increases to 17 nm. Before annealing, films deposited on glass and sapphire substrates demonstrate the same character of the spectral dependence of absorption, regardless of the growth temperature, both at room temperature and at 400 ° C. At the same time, annealing of the films leads to a decrease in the absorption in the long-wavelength part of the optical range (at λ> 750 nm) for all samples. The results obtained, can be used to develop optoelectronic devices and solar cells.

Keywords: pulsed laser deposition; nano-sized films; copper oxides; surface morphology; surface roughness; absorption spectrum.

Введение

Одним из важных факторов в тонкопленочном приборостроении является снижение температуры технологического процесса, что приводит как к уменьшению степени взаимной диффузии материалов, так и стоимости производства. С этой точки зрения наиболее выгодными являются методы магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Начало метода ИЛО было положено в экспериментах Говарда М. Смитта и А.Ф. Тюнера в 1965 году [1]. Лазерные методы интенсивно используются в исследовании материалов и промышленном производстве для разработки тонких пленок и покрытий из специальных материалов: сегнетоэлектриков, сверхпроводников, оксидных, полимерных и сложных гибридных материалов [2-6]. Данный метод является гибкой, универсальной технологией вакуумного осаждения материалов, основанной на использовании физических явлений, возникающих при воздействии лазерного излучения на твердые мишени, и приводящих к разлету (абляции) вещества из зоны облучения. [7-8]. Основная проблема при лазерном осаждении - наличие в лазерном факеле частиц высоких энер-

гий и большое количество капель, что несколько ограничивает его применение. Несмотря на это, важными достоинствами метода ИЛО являются: простота реализации, не токсичность, возможность испарения практически любых веществ, включая и самые тугоплавкие; короткое время осаждения (~10^{-6} с.), которое эквивалентно улучшению “эффективного” вакуума на несколько порядков. Особенность метода состоит в возможности управления энергетическим спектром лазерного факела для формирования тонких пленок и многослойных структур наноразмерной толщины, что позволяет изменять энергетический спектр осаждаемых частиц в широком интервале. Получение наноразмерных структур на основе оксидов меди методом ИЛО имеет как фундаментальный, так и практический интерес для использования их в производстве солнечных элементов, сенсоров, фотодетекторов и других оптоэлектронных устройств [3, 9-10].

Материалы и методы исследования

Исследуемые пленки выращивались методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) из прессованной мишени CuO, изготовленной из керамического порошка оксида меди (II) чистотой 99.9% с последующим отжигом в муфельной печи на воздухе при температуре 900 °C.

Для осаждения пленок применялась лазерно-напылительная установка, состоящая из лазера на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) и вакуумной камеры с предельным остаточным давлением 2x10^{-6} мм рт. ст. Параметры лазерного излучения: длина волны излучения λ=1.06 мкм, длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 0.35 Дж, интенсивность в зоне облучения мишени 10^7–10^9 Вт/см^2, частота следования импульсов 1 Гц. Расстояние от мишени до подложки составляло 4 см. На рис. 1 представлена блок-схема лазерно-напылительной установки. Пленки осаждались на стеклянные и сапфировые (Al_2O_3) подложки при комнатной температуре и T=400 °C. Полученные после осаждения пленки толщиной 70 нм подвергались отжигу при разных температурах в интервале 500-700°C. Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA TS5130MM». Для определения состава пленок использовалась рентгеновская микроаналитическая установка INCA Energy-300. Для определения толщины пленок и шероховатости поверхности применялся измерительный прибор Mitutoyo Surftest SJ-410. Исследование оптических свойств проводилось с помощью системы Filmetrics F20 (400-1000 nm).

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности тонких пленок при разных температурах роста и отжига представлена на рис. 2. Поверхность их достаточно однородная и ровная, представляет собой плотно упакованные структуры со средним размером зерен до 1 мкм. По данным рентгеновского микроанализа состав их близок к оксиду меди CuO (II).

Толщина и шероховатость поверхности полученных пленок измерялась профилометром Mitutoyo Surftest SJ-410, предельная разрешающая способность которого составляет не хуже 0.001 мкм. Толщина пленок после осаждения на подложки из сапфира и стекла составляла 70 нм до отжига. Профилограммы шероховатости поверхности подложек практически идентичны (R_a=6 нм). На рис. 3 в качестве примера приводятся результаты для подложки сапфира и осажденной на нее пленки до и после отжига (для стекла – 500 °C и 650 °C для сапфира). Расшифровка профилограммы показывает, что поверхность сильно развита и присутствуют частицы довольно крупных размеров, соизмеримых с толщиной пленки. Общая шероховатость поверхности после отжига увеличилась до 17 нм, а толщина пленки уменьшилась до 40 нм.

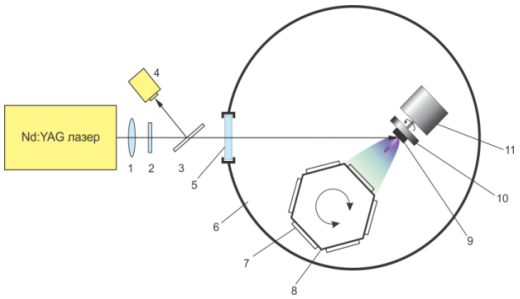


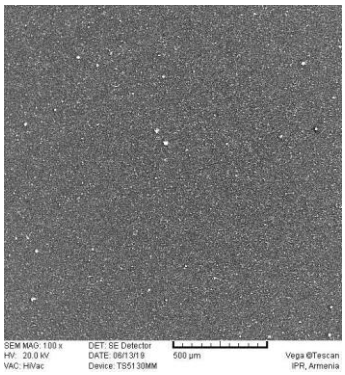
Рис. 1. Блок схема лазерно-напылительной установки:
1- фокусирующая линза, 2- светофильтр, 3- кварцевое стекло, 4- калориметр, 5- кварцевое окно, 6- вакуумная камера, 7- подложка, 8-нагреваемый держатель подложек, 9- мишень, 10-вращающийся держатель мишени, 11-электродвигатель

Fig. 1. Block diagram of the laser-sputtering setting:
1- focusing lens, 2- light filter, 3-quartz glass, 4-calorimeter, 5-quartz window, 6-vacuum camera, 7-substrate, 8-heated holder substrates, 9-target, 10-rotating holder target
11 - electric motor

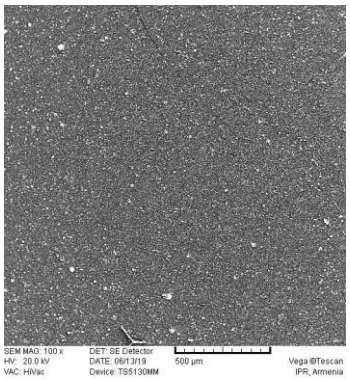
На рис. 4. представлены спектры поглощения исследуемых пленок. Как видно из рис. 3 а, пленки, напыленные на стеклянную и сапфировую подложки, до отжига демонстрируют одинаковый характер спектральной зависимости поглощения A(λ) независимо от температуры роста как при комнатной температуре, так и при 400 °C. После отжига при T=500 °C для образцов на стеклянной подложке характер зависимости A(λ) также не изменяется (кривые 1 и 2 на рис. 3 б). Из рисунка видно также, что пленки на сапфировой подложке после отжига имеют более высокое значение коэффициента поглощения в видимой области (400–800 нм). Вместе с тем, отжиг пленок приводит к уменьшению поглощения в длинноволновой части оптического диапазона (при λ > 750 нм) для всех образцов.

Заключение

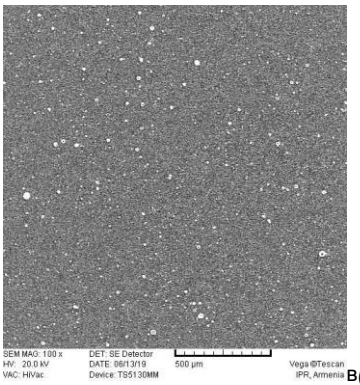
Методом вакуумного импульсного лазерного осаждения на подложках из стекла и сапфира при разных температурах роста синтезированы наноразмерные пленки из керамической мишени CuO. Исследованы их морфологические и оптические свойства. СЭМ-изображения подтверждают получение плотно упакованных структур со средним размером зерен до 1 мкм. По данным рентгеновского микроанализа состав полученных пленок близок к составу оксида меди CuO. Показано, что



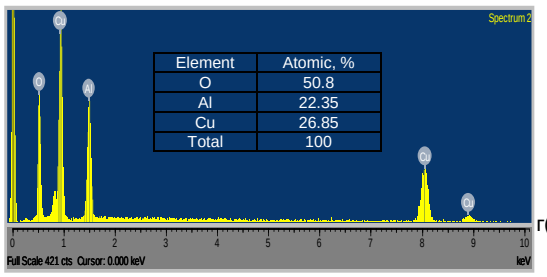
а*(a)*



б*(b)*



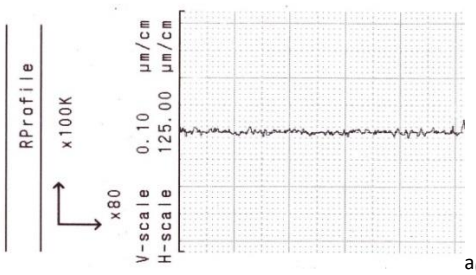
в*(c)*



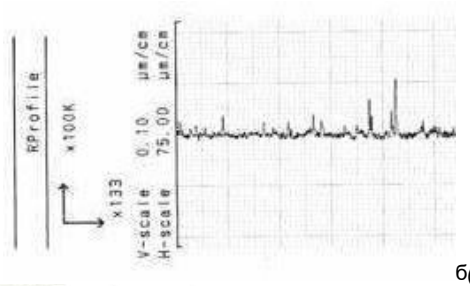
г(d)

Рис. 2. Морфология поверхности полученных пленок при разных температурах роста и отжига: а– подложка стекло, при $T_{комн.}$; б– подложка стекло, в – подложка сапфир, $T_{роста.}$ = 400 °С; г- EDX- спектр пленки на сапфире после отжига при Т=650 °С.

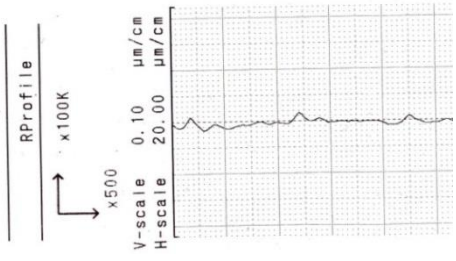
Fig. 2. Surface morphology of the obtained films after annealing at different grown temperature: a- on glass substrate, T_{room}; b – on glass substrate, c – on sapphire substrate, T_{grown}= 400°C; d – EDX spectrum of copper oxide film on sapphire substrate after annealing at T=650 °C.



а*(a)*



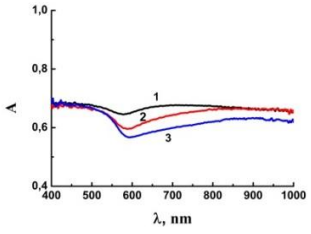
б*(b)*



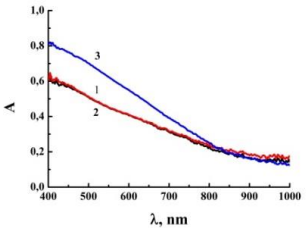
в *(c)*

Рис. 3. Профилограммы шероховатости поверхности а- подложки Al_2O_3; б- пленки на подложке Al_2O_3 до отжига, в- пленки на подложке Al_2O_3 после отжига при Т=650 °С.

Fig.3. The surface roughness profilogramms: a – of the Al_2O_3 substrate; b –of the film on the Al_2O_3 substrate before annealing; c – of the film after on Al_2O_3 substrate.after annealing at T=650 °C



а*(a)*



б*(b)*

Рис. 4. Спектры поглощения пленок CuO, осажденных при разных температурах роста и отжига: а – до отжига, б - после отжига.

Fig. 4. Absorption spectra of the CuO films deposited at different grown and annealing temperatures.

после отжига сильно развитая поверхность пленок сглаживается и шероховатость увеличивается от 6 нм до 17 нм. В результате отжига также наблюдается уменьшение поглощения в длинноволновой части оптического диапазона для всех образцов. В дальнейших исследованиях предполагается оптимизировать технологические условия синтеза и создать тестовые образцы для применения их в солнечных элементах.

Авторы выражают благодарность Г. Бадаляну за помощь в проведении СЭМ и EDX-измерений.

Библиографические ссылки / References

1. Smith H.M. and Turner A.F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Appl. Opt.* 1965; 4(1): 147-148.
2. Chrisey D.B. and Hubler G.K. (Eds.). Pulsed Laser Deposition of Thin Films. John Wiley: New York; 1994. 648 p.
3. Leuchtner, R. E., & Hristakos, L. S. A Study of Copper Oxide Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition. MRS Proceedings. 1995; 401: 551-556.
4. Meyer, J., Hamwi, S. Kroger, M., Kowalsky, W., Riedl, T., Kahn, A. Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.* 2012; 24: 5408–5427.
5. Chen, S., Manders, J.R., Tsang, S.-W., So, F. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. J. Mater. Chem. 2012; 22(46):24202–24212.
6. Umar A. and Y. B. Hahn. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications. American Scientific Publishers: Stevenson Ranch (CA). 2010; 3: 591-646.
7. R. A. Ganeev, U. Chakravarty, P. A. Naik, H. Srivastava, C. Mukherjee, M. K. Tiwari, et al. Pulsed laser deposition of metal films and nanoparticles in vacuum using subnanosecond laser pulses. *Appl. Opt.* 2007; 46(8): 1205-1210.
8. Morintale E., Constantinescu C., Dinescu M. Thin films development by pulsed laser-assisted deposition. *Physics: AUC.* 2010; 20(1): 43-56.
9. Swarnkar, R.K., Singh S.C., and Gopal R. Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: structural and optical characterizations. *Bull. Mater. Sci.* 2011; 34(7): 1363–1369.
10. Bugarinovic, S., Rajcic-Vujasinovic, M., Stevic, Z., and Grekulovi, V. Cuprous Oxide as an Active Material for Solar Cells. New Aspects and Solutions. 2011; doi:10.5772/21307.

СОСТАВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ДИСПРОЗИЯ И ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

В.В. Поплавский[1)], С.В. Гусакова[2)], А.В. Дорожко[1)], В.В. Пилько[2)]
[1)]*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, vasily.poplav@tut.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*

Исследованы каталитические слои, формируемые на поверхности специальных углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве активирующей добавки с целью получения электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления этанола и метанола с полимерным мембранным электролитом. Формирование слоев проведено в режиме ионно-ассистируемого осаждения, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными (U = 5 кВ) ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного импульсного дугового разряда. Установлено, что при осаждении имеет место ионное перемешивание всех компонентов и формируются многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение металлов; диспрозий; платина; углеродные носители; каталитические слои.

COMPOSITION OF CATALYTIC LAYERS FORMED IN THE PROCESS OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF DYSPROSIUM AND PLATINUM ON CARBON CARRIERS

Vasily Poplavsky[1)], Sophia Gusakova[2)], Alexandr Dorozhko[1)], Vladimir Pil'ko[2)]
[1)]*Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., 220006 Minsk, Belarus, vasily.poplav@tut.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*

The catalytic layers were formed on the surface of special carbon carriers Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 by ion beam assisted deposition of platinum and the rare-earth metal dysprosium as an activating additive were studied to produce electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells with a polymer electrolyte membrane. The formation of layers was carried out in the mode of ion-assisted deposition, in which metal deposition and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated (U = 5 kV) ions of the same metal are carried out, respectively, from the neutral fraction of vapor and plasma of a vacuum pulsed arc discharge. It was established that during the deposition, ionic mixing of all components takes place and multicomponent layers are formed containing atoms of deposited metals and elements included in the composition of carriers, as well as oxygen impurities.

Keywords: ion beam assisted deposition of metals; dysprosium; platinum; carbon carriers; catalytic layers.

Введение

Одним из практических применений ионной имплантации и других ионно-лучевых методов легирования поверхности является формирование каталитических слоев [1–4]. В частности, представляется целесообразным ионно-лучевое формирование активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики – электрокатализаторов топливных элементов, в которых энергия электрохимического окисления топлива (водорода, метанола, этанола) преобразуется непосредственно в энергию электрическую. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используется платина. Для достижения высокой активности электрокатализаторов в реакциях окисления этанола и метанола в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки, в т. ч. редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива [5–10].

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры и состава каталитических слоев, формируемых на специальных углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве добавки, способствующей повышению активности в реакции окисления этанола и метанола, из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла

Материалы и методы исследования

Основой носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, предназначаемых для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом, являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. Поверхность носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T гидрофобизирована политетрафторэтиленом, носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 не гидрофобизирован.

Каталитические слои формировали в процессе поочередного ионно-ассистируемого осаждения диспрозия и платины. Отличительной особенностью режима ионно-ассистируемого осаждения металлов является использование ионов осаждаемого

металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными (U = 5 кВ) ионами того же металла проводили в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного (p ~10^{-2} Па) дугового разряда импульсного электродугового ионного источника.

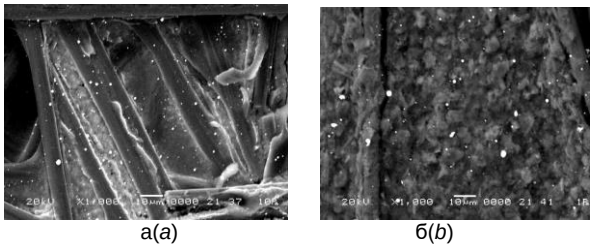
Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования (рис. 1) показывают, что структура носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 различна; и морфология поверхности носителей при формировании на них каталитических слоев не изменяется.

Исследование полученных слоев методом энергодисперсионного анализа обнаруживает в их составе атомы осаждаемых металлов и материала подложки (углерода и в случае гидрофобизированного Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – фтора), а также кислорода, наличие которого обусловлено его осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры и сорбционными процессами.

В силу неоднородности структуры самих углеродных подложек распределение атомов элементов по поверхности также неоднородно. На поверхности имеются включения металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника (рис. 1, 2).



а(*a*) б(*b*)

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения носителей: а – Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; б – AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с поверхностными слоями, сформированными осаждением Dy и Pt

Fig. 1. Electron microscopic images of carriers: a - Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; b - AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 with surface layers formed by Dy and Pt deposition

Концентрация атомов осажденных металлов на основной части поверхности электрокатализаторов, исключая капельные образования, составляет по данным энергодисперсионного анализа в среднем несколько процентов. Их содержание на участках капельных образований значительно выше.

Распределение кислорода по поверхности коррелирует с распределением диспрозия (рис. 2), что свидетельствует о том, что при осаждении образуются оксидные фазы редкоземельного металла нестехиометрического состава.

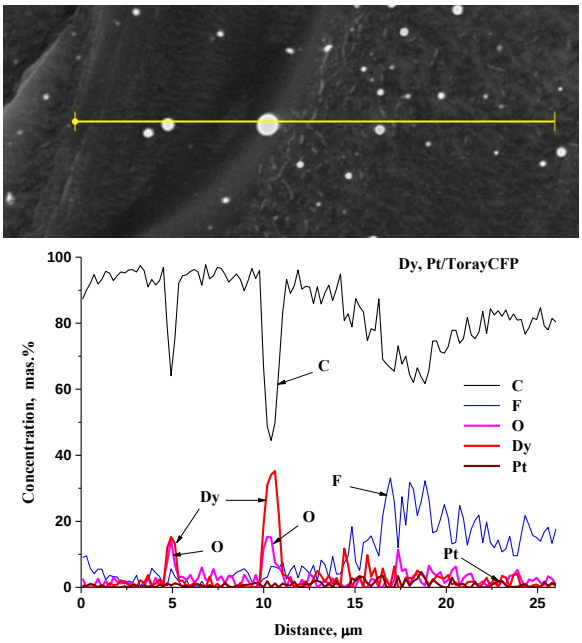


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования поверхности носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем, полученным осаждением Dy и Pt

Fig. 2. Distribution of elements along the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T carrier surface scanning line with a catalytic layer obtained by Dy and Pt deposition

Информация о составе исследуемых каталитических слоев получена также с применением спектрометрии резерфордовского рассеяния. На рис. 3 приведены спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^{4}He (E_0 = 1.5 МэВ) на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных осаждением: платины на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50; диспрозия и платины на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, а также на плотный углеродный материал – стеклоуглерод.

В состав полученных слоев входят атомы осажденных металлов, материала носителя и примеси кислорода, что свидетельствует об ионном перемешивании всех компонентов слоя. Имеются особенности в распределении атомов осажденных металлов в слоях, получаемых на различных подложках, что обусловлено структурой носителей (рис. 4, 5).

Следует принять во внимание, что корректная количественная обработка спектров резерфордовского обратного рассеяния исследуемых образцов затруднена вследствие нерегулярной пористой структуры носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.

Результаты оценочных расчетов при обработке спектров показывают, что содержание атомов каждого из осажденных металлов в формируемых слоях составляет примерно (1.0-2.0) · 10^{16} см$^{-2}$.

Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения вблизи поверхности зависит от слоевого содержания металла и составляет несколько атомных процентов. Выраженная в атомах на квадратный сантиметр толщина слоев, полученных на

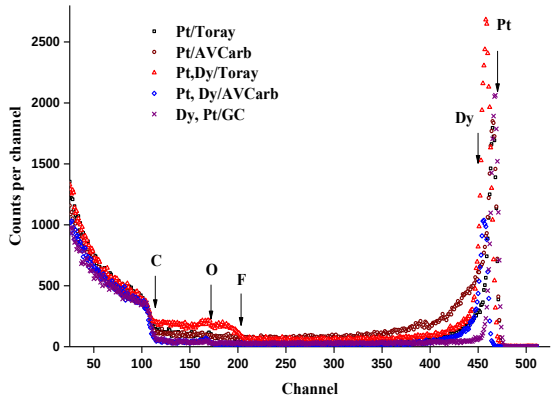


Рис. 3. Спектры РОР ионов ^{4}He на ядрах атомов элементов, входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и на стеклоуглерод (GC)

Fig. 3. RBC spectra of ^{4}He ions on the nuclei of the atoms of the elements that make up the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition on Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 carriers and on glass carbon (GC)

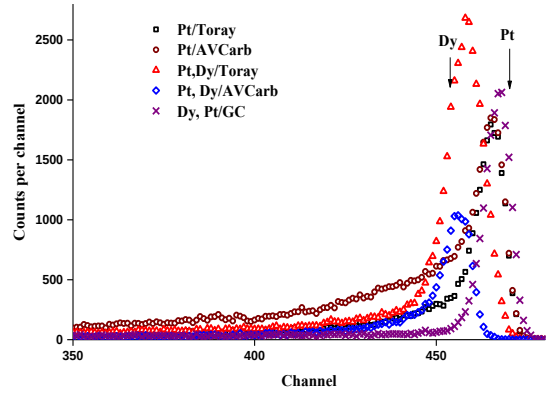


Рис. 4. Спектры РОР ионов ^{4}He на ядрах атомов тяжелых элементов (Dy, Pt), входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов

Fig. 4. RBC spectra of ^{4}He ions on the nuclei of atoms of heavy elements (Dy, Pt), which are part of the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition

носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, составляет ~3 · 10^{18} атом/см^2, что примерно в 3 раза больше толщины слоя, сформированного на стеклоуглероде. Имеет также место частичное распыление первого осажденного металла.

Заключение

В процессе ионно-ассистируемого осаждения платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве активирующей добавки из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла, на специальных углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 получены многокомпонентные слои, в

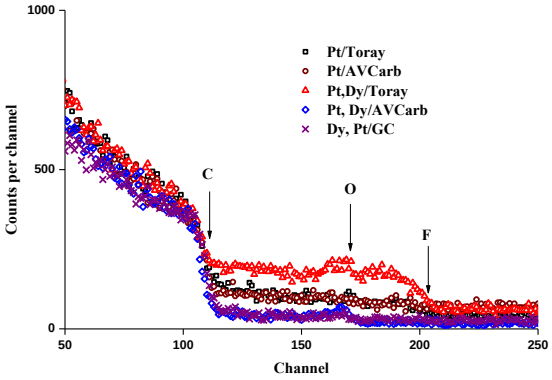


Рис. 5. Спектры РОР ионов ^{4}He на ядрах атомов легких элементов (C, O, F), входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов

Fig. 5. RBC spectra of ^{4}He ions on the nuclei of atoms of light elements (C, O, F) that make up the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition

составе которых атомы осажденных металлов, материала носителя и примеси кислорода. При взаимодействии кислорода с диспрозием образуются оксидные фазы редкоземельного металла нестехиометрического состава.

Полученные электрокатализаторы проявляют активность в реакциях окисления этанола и метанола [11]. Процесс их получения отличается рядом преимуществ. Содержание платины в получаемых каталитических слоях менее 0,05 мг/см^2. 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 осаждаемых металлов, их восстановлении до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке и т. д.

Библиографические ссылки

1. Wolf G. K., Spiegel R., Zucholl K. The catalytic activity of tungsten carbide modified by ion implantation and ion beam mixing. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.* 1987; 19-20: 1030-1033.
2. Poplavsky V. V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials. *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B* 1987; B28(4): 534–539.
3. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Ion beam modification of catalytic properties of solids. *Radiat. Eff.* 1988; 106(1-2): 1–26.
4. Поплавский В.В. Приготовление катализаторов с использованием ионно-лучевых технологий. Научные основы приготовления и технологии катализаторов / Сб. науч. тр. Новосибирск: СО АН СССР, 1990. 156–172.
5. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 2002; 47(22–23): 3663–3674.
6. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.* 1999; 467(1): 132–142.
7. Sheikh A.M., Abd-Alftah Kh. E.-A., Malfatti C.F. On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs). *J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 2014; 1(3): 1–10.

8. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts* 2015; 5: 1507–1534.
9 Neto A.O., et al. Preparation and characterization of Pt–rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2009; 476: 288–291.
10 Souza R. F. B. De, et al. Ethanol oxidation reaction on $PtCeO_2$/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B Environmental* 2009; 91(1-2): 516-523.
11. Poplavsky V.V., et al. Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132(2): 278–282.

References

1. Wolf G. K., Spiegel R., Zucholl K. The catalytic activity of tungsten carbide modified by ion implantation and ion beam mixing. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.* 1987; 19-20: 1030-1033.
2. Poplavsky V. V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials. *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B* 1987; B28(4): 534–539.
3. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Ion beam modification of catalytic properties of solids. *Radiat. Eff.* 1988; 106(1-2): 1−26.
4. Poplavskiy V.V. Prigotovleniye katalizatorov s ispol'zovaniyem ionno-luchevykh tekhnologiy [Preparation of catalysts using ion-beam technology]. Nauchnyye osnovy prigotovleniya i tekhnologii katalizatorov / Sb. nauch. tr. Novosibirsk: SO AN SSSR, 1990. 156–172.
5. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 2002; 47(22–23): 3663–3674.
6. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.* 1999; 467(1): 132–142.
7. Sheikh A.M., Abd-Alftah Kh. E.-A., Malfatti C.F. On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs). *J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 2014; 1(3): 1–10.
8. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts* 2015; 5: 1507–1534.
9 Neto A.O., et al. Preparation and characterization of Pt–rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2009; 476: 288–291.
10 Souza R. F. B. De, et al. Ethanol oxidation reaction on $PtCeO_2$/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B Environmental* 2009; 91(1-2): 516-523.
11. Poplavsky V.V., et al. Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132(2): 278–282.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ БИОМОЛЕКУЛ

Б.В. Ранишенко[1)], Г. Исич[2)], П. Мойзес[3)], С.Н. Терехов[4)], А.Ю. Панарин[4)]
[1)]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,*
ул. Сурганова 13, 220072 Минск, Беларусь, ranishenka@gmail.com
[2)]*Институт физики Белграда, Университет Белграда, Сербия, isicg@ipb.ac.rs*
[3)]*Карлов университет, Прага, Чехия, mojzes@karlov.mff.cuni.cz*
[4)]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь,
a.panarin@ifanbel.bas-net.by, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

Методом адсорбционной иммобилизации сформированы плазмонные покрытия на поверхности стеклянных подложек, которые характеризуются высокой однородностью и эффективностью усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). С использованием различных неорганических и органических реагентов осуществлена обработка наноструктурированных серебряных пленок для улучшения адсорбции разно-заряженных молекул-аналитов. Показано, что путем предварительной модификации плазмонных покрытий полиэтиленимином можно увеличить сигнал ГКР для катионного порфирина в 3-3,5 раза. В свою очередь, использование модификаторов поверхности на основе меркаптопропионовой кислоты и ионов металла не позволяют полностью компенсировать отрицательный заряд наночастиц серебра и, следовательно, улучшить адсорбцию на них анионных аналитов.

Ключевые слова: плазмоника; наночастицы серебра; гигантское комбинационное рассеяние.

SURFACE MODIFICATION OF PLASMONIC NANOSTRUCTURES FOR SERS SPECTROSCOPY OF BIOMOLECULES

B.V. Ranishenka[1)], G. Isić[2)], P. Mojzes [3)], S.N. Terekhov[4)], A.Yu. Panarin[4)]
[1)]*Institute of Physical Organic Chemistry NAS Belarus,*
13 Surganov Str., 220072 Minsk, Belarus, ranishenka@gmail.com
[2)]*Institute of Physics Belgrade, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, isicg@ipb.ac.rs*
[3)]*Charles University, Prague 2, CZ-12116, Czech Republic, mojzes@karlov.mff.cuni.cz*
[4)]*B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus, 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,*
a.panarin@ifanbel.bas-net.by, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

Plasmon coatings on the surface of glass substrates, which are characterized by high homogeneity and the efficiency of amplification of the SERS signal, were formed by the adsorption immobilization method. Method of surface of the SERS-active substrates modification by various inorganic and organic compounds to improve the adsorption of both positively and negatively charged analyte molecules was developed. It was shown that preliminary modification of plasmon coatings by mercaptopropionic acid and metal ions (Au and Cu) could not completely compensate the negative charge of silver nanoparticles and, thus couldn't improve the adsorption of the anionic analytes. At the same time, the presence of positively charged copper ions in the solution contained anionic labeled oligonucleotide upon its adsorption on the surface of the SERS-active substrate allows a significant increase in the signal of Raman scattering of the analyte. The use of a surface modification based on polyethylenimine allows increasing of the SERS signal for cationic porphyrin by 3-3.5 times.

Key words: plasmonics; silver nanoparticles; surface enhanced Raman scattering.

Введение

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) является уникальным методом колебательной спектроскопии, который позволяет получать детальную информацию о структуре исследуемых соединений при предельно низких концентрациях. Благодаря высокой чувствительности и специфичности спектроскопия ГКР находит широкое применение во многих аналитических приложениях, таких, например, как биомедицинская диагностика, детектирование и идентификация следовых количеств веществ, вплоть до регистрации одиночных молекул и клеток [1].

Упомянутые выше достоинства метода ГКР обеспечиваются с помощью специальных металлических наноструктурированных материалов, так называемых ГКР-активных субстратов, с характерными размерами шероховатостей в диапазоне 10-100 нм. Таким образом, важным условием практической реализации метода ГКР является наличие доступных, воспроизводимых, высокочувствительных ГКР-активных субстратов, как правило, состоящих из наноструктур благородных металлов. Разработке методик формирования массивов металлических нанообъектов с заданными параметрами (формой, размером, расстоянием между наночастицами (НЧ), степенью упорядоченности) в настоящее время уделяется большое внимание [2].

Следует отметить, что создание новых плазмонных материалов не является единственным путем для расширения сфер применения спектроскопии ГКР. Одним из главных условий эффективной реализации данного метода является необходимость обеспечения практически непосредствен-

ного контакта между молекулами аналита и поверхностью металла. Это связано с тем, что эффект ГКР является короткодействующим, и, удаление исследуемой молекулы всего на несколько нанометров приводит к значительному падению сигнала комбинационного рассеяния. Как правило, плазмонные структуры обладают избыточным поверхностным зарядом и, следовательно, заряд молекул аналита играет ключевую роль в процессе их сорбции на поверхность ГКР-активного субстрата. Следует отметить, что большинство биологически важных молекул, или их фрагментов, обладают катионными или анионными свойствами. В этой связи, разработка методов модификации плазмонных пленок, с целью увеличения их сродства с заряженными аналитами является важной задачей для расширения круга аналитических приложений спектроскопии ГКР.

Методика эксперимента

Образцы ГКР активных субстратов были получены методом адсорбционной иммобилизации [3]. В качестве подложек использовалось стандартное предметное стекло, поверхность которого ковалентно модифицировали полиэтиленимином (PEI) с молекулярной массой 25000 г/моль. Наночастицы серебра были синтезированы по методике [4] (концентрация серебра 27 мг/л) и переведены путем диализа в 2.5 мМ цитратный буфер. Стеклянные пластинки выдерживались в растворе наночастиц серебра, на протяжении 24 ч. Готовые ГКР-активные субстраты тщательно отмывались дистиллированной водой. Все образцы после химической модификации поверхности наночастиц серебра также промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Размер коллоидных наночастиц серебра определялся методом динамического рассеяния света с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano SZ90 (Malvern Panalytical Ltd, United Kingdom).

Для проверки эффективности усиления сигнала ГКР в качестве соединения-аналита использовались катионный порфирин Cu(II)-5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридиний) порфирин (CuT-MpyP4) и анионный олигонуклеотид с красителем BHQ1: 5'CCTGCGATCTCTCTATCCAG[BHQ1]3' (oligo-BHQ). Нанесение аналитов на образцы осуществлялось методом капельного осаждения раствора с концентрацией 10^{-6} М.

Регистрация спектров гигантского комбинационного рассеяния производилась с помощью модульного КР-спектрометра оснащенного спектрографом Spex 270M (Jobin Yvon) и ПЗС детектором, охлаждаемым жидким азотом (Princeton Instruments). Источником возбуждения служил He-Cd лазер ($\lambda_{возб.}$ = 441.6нм) с мощностью порядка 2 мВт. Точность определения колебательных частот не выходила за пределы ±1 $см^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Методом просвечивающей электронной микроскопии (TEM) была изучены структурные свойства синтезированных наночастиц серебра. Анализ микрофотографий (см. рис. 1(1)) показывает, что для них характерна достаточно низкая полидисперсность по размеру и форме. Доминирующее количество наночастиц серебра имеет квазисферическую форму и размер в диапазоне 40 ± 5 нм.

В качестве основы для формирования плазмонных пленок серебра были взяты стеклянные пластинки. Приготовление образцов тонких плазмонных пленок из наночастиц серебра на поверхности стеклянных подложек осуществлялось методом адсорбционной иммобилизации. С помощью данного метода можно формировать плазмонные покрытия (см. рис. 1(2)), обладающие высокой однородностью и воспроизводимостью спектрального сигнала от образца к образцу, что позволяет производить сравнение интенсивности спектров ГКР аналита при обработке стеклянных подложек различными реагентами.

Как было отмечено ранее, электростатическое взаимодействие наноструктурированного серебра с молекулами аналита является одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность усиления сигнала ГКР. Исходные НЧ серебра имеют отрицательный заряд (дзета-потенциал около -35 мВ). Принимая во внимание молекулярную массу ПЭИ на поверхности стеклянной подложки, была произведена оценка толщины слоя полимера, которая составила около 10 нм. Таким образом, можно заключить, что для НЧ серебра с размером частиц около 50 нм большая часть поверхности металла остается свободной от полимера и обладает, предположительно теми же свойствами, что и НЧ в растворе (т.е. отрицательно заряжена). Природа отрицательного заряда на поверхности серебра может быть обусловлена как наличием наночастицах слоя молекул стабилизатора, так и тонкой оксидной пленки.

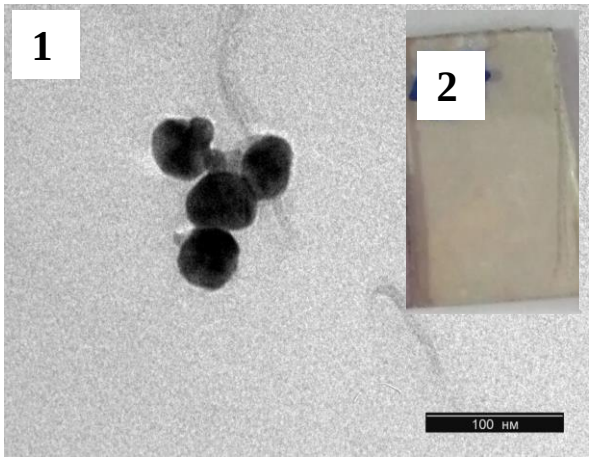


Рис. 1. Микрофотография наночастиц серебра (1) и фотография образца ГКР-активного субстрата (2)

Fig. 1. TEM-image of silver nanoparticles (1) and photo of SERS-active substrate (2)

Из литературы известно, что обработка плазмонной поверхности неорганическими солями может существенным образом повлиять на интенсивность сигнала ГКР [5]. Механизм действия различных химических реагентов, однако, до сих пор остается предметом для изучения. С целью изучения влияния различных модификаторов поверхности плазмонных структур на эффективность усиления интенсивности комбинационного рассеяния,

были приготовлены ГКР-активные субстраты с различной химической обработкой и типом аналита. Модификация наноструктурированной поверхности серебра осуществлялась как ионами металлов (Au и Cu), так и органическими соединениями (меркаптопропионовой кислотой и полиэтиленимином).

На рис. 2(1) представлен спектр ГКР катионного порфирина CuTMpyP4 осажденного на поверхность плазмонной пленки из НЧ серебра с диаметром около 50 нм, сформированной методом адсорбционной иммобилизации без воздействия дополнительных химических реагентов. Такие наноструктуры характеризуются высокой эффективностью усиления сигнала ГКР для положительно-заряженного аналита, а также достаточно хорошей однородностью сигнала по поверхности образца. В тоже время, практически не удалось зарегистрировать сигнал ГКР для отрицательно-заряженного олигонуклеотида с красителем BHQ1. Такое поведение хорошо согласуется с предположением об электростатической природе адсорбции молекул аналита на поверхность металлических плазмонных структур.

Наиболее часто используемыми модификаторами поверхности ГКР-активных субстратов при работе с биологически важными молекулами являются соединения, содержащие тиоловые группы [6]. На рис. 2(2) приведен спектр ГКР катионного порфирина для образца, приготовленного путем обработки подложки меркаптопропионовой кислотой (MPA) (0,1 мг/мл раствор в воде) в течение 10 мин. Видно, что происходит уменьшение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния примерно в 2 раза по сравнению со стандартным ГКР-активным субстратом (без модификации поверхности). При этом интенсивность ГКР для анионного аналита oligo-BHQ увеличивается незначительно. Скорее всего, это связано с тем, что меркаптопропионовая кислота, взаимодействуя посредством тиольной группы с поверхностью НЧ, экспонирует отрицательно-заряженные карбоксильные группы на поверхность НЧ. При этом значительного уменьшения общего отрицательного заряда серебряных частиц не происходит, а падение сигнала ГКР для катионного аналита связано с увеличением расстояния между ним и плазмонной поверхностью. В целом использование такой модификации поверхности целесообразно в случае положительно-заряженных биологически важных молекул, которые разрушаются при прямом контакте с серебром.

Для того чтобы уменьшить отрицательный заряд плазмонной наноструктры был использован ряд химических реагентов содержащих ионы металлов, которые способны к взаимодействию с поверхностью НЧ серебра.

На рис. 2(3) представлен спектр ГКР катионного CuTMpyP4 осажденного на поверхность ГКР-активного субстрата, обработанную раствором $HAuCl_4$ (150 мкМ) в течение 10 мин. В этом случае также происходит значительное уменьшение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния примерно в 1,5-2 раза по сравнению с немодифицированным ГКР-активным субстратом. Вероятно, это связано с изменением резонансных условий лазерного возбуждения за счет того, что при замещении ионами золота атомов серебра на поверхности НЧ полоса поверхностного плазмонного резонанса смещается в длинноволновую область спектра. Можно также заключить, что при модификации поверхности посеребренных субстратов ионами золота не происходит значительного изменения для нее общего отрицательного заряда. Это подтверждается незначительным увеличением сигнала ГКР для анионного олигонуклеотида.

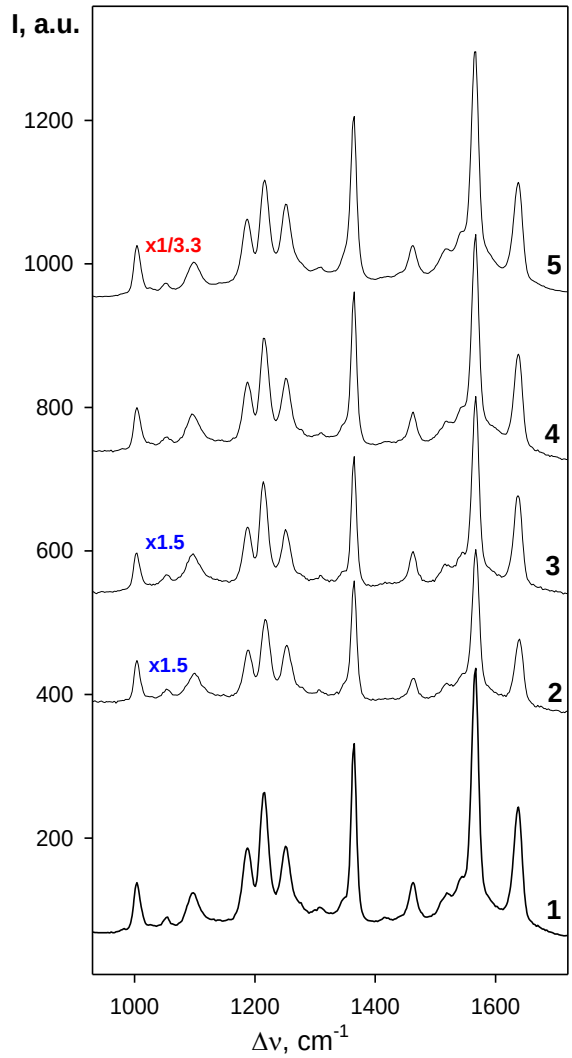


Рис. 2. Спектры ГКР CuTMpyP4 на плазмонной пленке (1) - без модификации поверхности и модифицированной: (2) - MPA, (3) - $HAuCl_4$, (4) - $CuSO_4$, (5) - PEI

Fig. 2. SERS spectra of CuTMpyP4 on plasmonic film (1) – without surface modification and modified with: (2) - MPA, (3) - $HAuCl_4$, (4) - $CuSO_4$, (5) - PEI

Также была проведена обработка поверхности ГКР-активного субстрата водным раствором сульфата меди (время обработки 10 мин; концентрация реагента 5 мг/мл). Ионы меди, являясь двухзарядными, способны эффективно экранировать отрицательный заряд НЧ. Оказалось, что при такой модификации поверхности плазмонной структуры интенсивность спектра ГКР, как для катионного, так и анионного аналитов практически совпадает с интенсивностью спектров данных аналитов на немо-

дифицированном ГКР-активном субстрате. Скорее всего, в этом случае ионы меди могут десорбироваться или подвергаться гидролизу в процессе отмывки образцов. Для проверки этого предположения на стандартный немодифицированный ГКР-активный образец был нанесенным анионый олигонуклеотид в присутствии ионов меди в растворе (концентрация сульфата меди 10 мМ). При этом наблюдалось значительное увеличение сигнала ГКР для анионного аналита. Вероятно, в этом случае взаимное отталкивание отрицательно-заряженных аналита и НЧ серебра нейтрализуется присутствием положительно-заряженных ионов меди, которые служат связующим агентом и, таким образом, обеспечивают подходящее расположение молекул вблизи поверхности плазмонной пленки.

Также была осуществлена модификация плазмонной поверхности полимером путем выдерживания образцов в водном растворе, содержащем разветвленный PEI с молекулярной массой 25000 г/моль (концентрация 0,1 мг/мл; время выдерживания 20 мин). Полиэтиленимин был выбран в качестве вещества, способного эффективно адсорбироваться на поверхности серебра и являющегося слабым основанием. Благодаря своей основной природе полимер может экранировать отрицательный заряд на НЧ. На рис. 2(5) представлен спектр ГКР катионного CuTMpyP4, осажденного на поверхность ГКР-активного субстрата модифицированного PEI. Обработка плазмонной поверхности полиэтиленимином приводит к значительному в 3-3,5 раза увеличению сигнала ГКР красителя. Рост интенсивности комбинационного рассеяния может быть обусловлен способностью полиэтиленимина образовывать дополнительные связи с аналитом и, таким образом, увеличивать количество молекул катионного порфирина вблизи наноструктурной поверхности серебра. Кроме того, мы предполагаем, что полиэтиленимин, будучи слабым основанием, не способен полностью компенсировать отрицательный заряд НЧ. Отсутствие сигнала ГКР для олигонуклеотида подтверждает это предположение.

Заключение

Методом адсорбционной иммобилизации сформированы плазмонные покрытия на поверхности стеклянных подложек, которые характеризуются высокой однородностью и эффективностью усиления сигнала ГКР. Была осуществлена модификация поверхности наночастиц серебра ионами металлов и органическими соединениями для улучшения адсорбции как положительно- так и отрицательно-заряженных молекул-аналитов. Показано, что предварительная модификация плазмонных покрытий МРА и ионами металла не позволяют полностью компенсировать отрицательный заряд серебряных наночастиц и улучшить адсорбцию анионного олигонуклеотида. В тоже время, присутствие положительно-заряженных ионов меди в растворе oligo-BHQ при его адсорбции на поверхность ГКР-активного субстрата позволяет значительно увеличить сигнал комбинационного рассеяния аналита. В свою очередь, использование модификатора поверхности на основе полиэтиленимина позволяет увеличить сигнал ГКР для катионного порфирина в 3-3,5 раза.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ Ф18СРБГ-009.

Библиографические ссылки / References

1 Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan L., Dasari R.R., Feld M.S. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* 1997; 78: 1667–1670.
2 Fan M., Andrade G.F.S., Brolo A.G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta* 2011; 693: 7-25.
3 Grabar K.C., Freeman R.G., Hommer M.B., Natan M.J. Preparation and Characterization of Au Colloid Mono-layers *Anal. Chem.* 1995; 67(4): 735-743
4 Fabrikanos Von A., Athanassiou S., Lieser, K.H. Darstellung stabiler Hydrosole von Gold und Silber durch Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure. *Z. Naturforsch.* 1963; 18B: 612-617.
5 Koo T.W., Chan S., Sun L., Su X., Zhang J., Berlin A.A. Specific chemical effects on surface-enhanced Raman spectroscopy for ultra-sensitive detection of biological molecules. Appl Spectrosc. 2004; 58(12):1401-1407.
6 Mosier-Boss P.A. Review of SERS Substrates for Chemical Sensing. *Nanomaterials* 2017; 7(6): 142.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОДНО И ДВУХКРАТНО НАПЛАВЛЕННОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО СЛОЯ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ

Ю.А. Рубанникова, В.Е. Громов, Д.А. Романов, В.Е. Кормышев, О.А. Кондратова
Сибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова 42, 654007 Новокузнецк, Россия, rubannikova96@mail.ru

Методами современного физического материаловедения выполнены исследования структуры, фазового состава, механических и трибологических свойств покрытий, одно- и двукратно наплавленных на мартенситную низкоуглеродистую сталь Hardox 450 (Fe-C-Ni-B) порошковой проволокой. В исходном состоянии сталь Hardox 450 имеет структуру, сформировавшуюся при низкотемпературном отпуске мартенсита пакетной морфологии. Показано, что микротвердость двойного наплавленного слоя толщиной ≈ 10 мм превышает микротвердость металла основы более чем в 3 раза. При наплавке (Fe-C-Ni-B) проволокой упрочнениие обусловлено формированием субмикронных боридов состава Fe_2B и FeB.В результате выполненных испытаний установлено, что наплавленный слой обладает высокой износостойкостью, превышающей износостойкость исходной стали в ≈2 раза; коэффициент трения наплавленного слоя в ≈2.2 раза ниже коэффициента трения стали в исходном состоянии.

Ключевые слова: сталь Hardox 450; наплавка; фазовый состав; микротвердость; износостойкость; коэффициент трения.

STUDY OF PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF ONE AND TWO TIMES OF MOLDING UP STRENGTHENING LAYER ON LOW-CARBON STEEL

Yu. A. Rubannikova, V.E. Gromov, D.A. Romanov, V.E. Kormyhev, O.A. Kondratova
Siberian State Industrial University,
42 Kirov Street, 654007 Novokuznetsk, Russia, rubannikova96@mail.ru

The methods of modern physical materials science have been used to study the structure, phase composition, mechanical and tribological properties of coatings, single and double deposited on hardox 450 (Fe-C-Ni-B) martensitic low carbon steel using cored wire. In the initial state, Hardox 450 steel has a structure formed during the low-temperature tempering of martensite of package morphology. It is shown that the microhardness of a double deposited layer with a thickness of ≈ 10 mm exceeds the microhardness of the base metal by more than 3 times. During surfacing (Fe – C – Ni – B), the hardening wire is due to the formation of submicron borides of composition Fe2B and FeB. As a result of the tests performed, it was established that the deposited layer has high wear resistance exceeding the wear resistance of the original steel ≈ 2 times; the friction coefficient of the deposited layer is ≈2.2 times lower than the friction coefficient of the steel in the initial state.

Keywords: Hardox 450 steel; surfacing; phase composition; microhardness; velocity of wear.

Введение

Проблема повышения надежности и долговечности деталей машин и механизмов в настоящее время решается за счет целенаправленного и контролируемого изменения свойств их рабочих поверхностей. В последние годы получили развитие научные исследования и практические разработки в области наплавки композиционных покрытий, упрочненных частицами карбидов, боридов и других высокотвердых и высокомодульных фаз. Такие покрытия эффективно работают в экстремальных условиях, характеризующихся циклическими механическими нагрузками, износом, коррозией, наличием агрессивных сред и применяются в различных областях промышленности (строительной, металлургической, горнодобывающей и др.). Создание новых материалов, обладающих высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, связано с получением оптимального сочетания структур, наличия равномерного распределения по объему легирующих элементов, обеспечивающих высокие технологические свойства. Для обоснованного выбора материала наплавки, соответствующей условиям эксплуатации изделия, необходимо проведение подробных исследований структуры, фазового состава, механических и трибологических свойств наплавленного металла [1].

Целью настоящей работы являлся анализ структуры, фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологичеких свойств одно- и двукратно наплавленного упрочняющего слоя на мартенситную низкоуглеродистую сталь Hardox 450 борсодержащей порошковой проволокой.

Материалы и методы исследования

Используемая в качестве материала основы сталь марки Hardox 450 ((вес.%): 0.19-0.26 C; 0.70 Si; 1.60 Mn; 0.025 P; 0.010 S; 0.25 Cr; 0.25 Ni; 0.25 Mo; 0.004 B; остальное - Fe). характеризуется низким содержанием легирующих элементов, вследствие чего она хорошо сваривается и обрабатывается. Благодаря специальной системе закалки листов, суть которой заключается в быстром охлаждении прокатанного листа без последующего отпуска, достигается мелкозернистая структура стали и ее высокая твердость. Для повышения технологических свойств, сталь подвергают дополнительному модифицированию, в том числе и путем наплавления материала, обладающего требующимся комплексом свойств. Для формирования наплавки была выбрана порошковая проволока

(Fe-C-Ni-B) (0.7 % C; 2.0 % Mn; 1.0 % Si; 2.0 % Ni; 6.5% B). Наплавку проводили в среде защитного газа состава 98 % Ar, 2 % CO_2 при сварочном токе 250–300 А и напряжении на дуге 30–35 В. Наплавленный слой формировали за один и два прохода.

Трибологические испытания модифицированной поверхности осуществляли на трибометре «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142», GSEM Instruments; контртело-шарик диаметром 2 мм из твердого сплава ВК6. Исследования фазового состава и дефектной субструктуры стали и наплавленного металла осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (метод тонких фольг) [2,3]. Фольги изготавливали из пластинок, вырезанных электроискровым методом из наплавленного металла (слой, расположенный на половине толщины наплавленного металла). Утонение вырезанных таким образом пластинок до толщины ≈200 нм (тонкая фольга, необходимая для анализа методами просвечивающей электронной микроскопии) осуществляли распылением металла ионным пучком (аргон) на установке «Ion Slicer» (фирма изготовитель JEOL). Механические свойства наплавленного металла и стали исследовали на микротвердомере HV 1000 методом Виккерса, нагрузка на индентор составляла 5 Н.

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг, позволяют утверждать, что сталь Hardox 450 в исходном состоянии (состоянии перед созданием наплавленного электродуговым методом слоя) имеет структуру, сформировавшуюся при низкотемпературном отпуске мартенсита пакетной морфологии (рис. 1).

В объеме кристаллов мартенсита и на их границах, границах пакетов и зерен присутствуют наноразмерные частицы карбидной фазы (карбид железа, цементит). Частицы карбидной фазы, расположенные на границах пластин, субзерен и зерен, имеют глобулярную форму; частицы, расположенные в объеме пластин α-фазы, имеют игольчатую форму, характерную для цементита, образующегося при низкотемпературном отпуске закаленной стали [4]. Дефектная субструктура пластин мартенсита представлена дислокациями. Скалярная плотность дислокаций составляет $(3\text{-}5)\cdot10^{10}$см$^{-2}$.

Структура наплавленного слоя

Выявлено формирование эвтектики пластинчатого типа. Особенностью фазового состава наплавленного за один проход слоя является формирование в эвтектике пластин борида железа преимущественно состава Fe_2B; в двойном наплавленном слое в эвтектике формируется преимущественно борид железа состава FeB.

Включения борида железа, независимо от количества проходов при формировании наплавленного слоя, не содержат в своем объеме дислокационной субструктуры, что кардинально отличает их от прилегающих слоев α-фазы. Причиной отсутствия дислокационной субструктуры в пластинах боридов железа является их сравнительно высокая твердость. Твердость Fe_2B и FeB равна (12.5-16.8) ГПа и (18.9-23.4) ГПа, соответственно [5, 6].

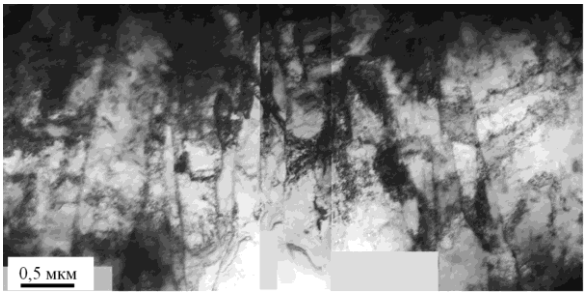


Рис. 1. Изображение мартенситной структуры стали Hardox 450 в исходном состоянии

Fig. 1. Image of the martensitic structure of Hardox 450 steel in the initial state

Разделяющая пластины боридов железа α-фаза, при однократном формировании наплавленного слоя представлена преимущественно мартенситом пакетной морфологии, характерное изображение которого приведено на рис. 2, а. Поперечные размеры пластин изменяются в пределах от 30 до 70 нм. В объеме пластин наблюдается дислокационная субструктура сетчатого типа. Судя по размерам ячеек дислокационных сеток, скалярная плотность дислокаций составляет 10^{11} см$^{-2}$. Высокая плотность дислокаций, пластинчатая морфология структуры прослоек указывают на мартенситный механизм формирования α-фазы с образованием ультрамелкой мартенситной структуры. Отметим, для сравнения, что в закаленной стали средние поперечные размеры пластин пакетного мартенсита изменяются в пределах (150-200) нм; поперечные размеры кристаллов пластинчатого мартенсита достигают единиц микрометров [4].

В наплавленном за два прохода слое структура α-фазы более разнообразна. Наряду с областями с наноразмерным мартенситом, подобным по морфологии мартенситу, формирующемуся в одинарно наплавленном слое, выявляются области с субзеренной структурой (рис. 2, б). Этот факт может свидетельствовать об изменении скорости охлаждения материала при формировании повторного наплавленного слоя.

Результаты исследования микротвердости материала при одинарном и двойном проходе формирования наплавленного слоя представлены на рис. 3. Анализ данных, полученных при построении профиля микротвердости, показывает, что при одном проходе формируется высокопрочный поверхностный слой толщиной ≈ 7 мм, микротвердость которого изменяется в пределах (12,0 – 14,0) ГПа и ≈17 ГПа при двойном проходе. Следовательно, твердость наплавленного слоя при одном проходе более чем в 2,7 раза превышает твердость металла основы (сталь Hardox-450) при толщине наплавленного слоя не менее 7 мм. При двойном проходе твердость наплавленного слоя более чем в 3 раза превышает твердость основы при толщине модифицированного слоя не менее 10 мм. Различие в твердости наплавленных слоев обусловлено, как показали выполненные исследования, различием фазового состава одинарного и двойного слоев.

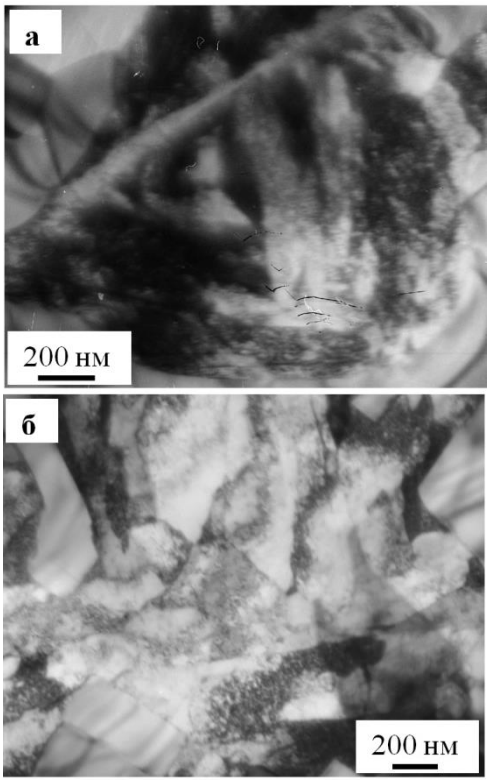


Рис. 2. Структура α-фазы, формирующейся в слое, наплавленном за один (а) и за два прохода (б)

Fig. 2. The structure of the α-phase, which is formed in the layer, deposited in one (a) and two passes (b)

При одном проходе в наплавленном слое формируется, преимущественно, борид железа состава Fe_2B, при двойном проходе – FeB, твердость которых различается в ≈1.5 раза. Установлено, что наплавленный слой обладает высокой износостойкостью, превышающей износостойкость исходной стали в ≈2 раза, а коэффициент трения наплавленного слоя в ≈2.2 раза ниже коэффициента трения стали в исходном состоянии.

Заключение

Выполнены исследования фазового состава, дефектной субструктуры и механических свойств наплавленного на сталь Hardox 450 слоя, сформированного при одинарном и двойном проходе. Показано, что твердость наплавленного слоя зависит от количества проходов и при двух проходах превышает твердость металла основы (сталь Hardox - 450) в более чем три раза при толщине упрочненного материала более 10 мм. Установлено, что повышенные механические свойства наплавленного слоя связаны с формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, упрочнение которой обусловлено закалочным эффектом (формирование ультрамелкой мартенситной структуры α-фазы) и наличием включений боридов железа субмикронных размеров, формирующих эвтектику пластинчатого типа.

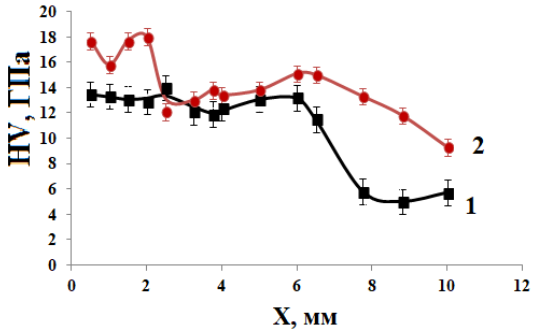


Рис. 3. Профиль микротвердости системы «наплавленный слой / сталь»; 1 – одинарный наплавленный слой; 2 – двойной наплавленный слой

Fig. 3. Microhardness profile of 'surfaced layer/(Hardox 450 steel) substrate'; 1 - single weld layer; 2 - double weld layer

Показано, что в одинарно наплавленном слое формируются преимущественно бориды железа состава Fe_2B; в двойном наплавленном слое преимущественно бориды железа состава FeB.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ Кемеровской области в рамках научного проекта № 18-48-420001 р_а.

Библиографические ссылки

1. Капралов Е.В., Будовских Е.А., Громов В.Е. и др. Структура и свойства композиционных износостойких наплавок на сталь. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ; 2014. 109 с.
2. Kumar C.S.S.R. (Ed.) Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials. New York: Springer; 2014. 717 p.
3. Barry Carter C., David B., Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing; 2016. 518 p.
4. Иванов Ю.Ф., Корнет Е.В., Козлов Э.В., Громов В.Е. Закаленная конструкционная сталь: структура и механизмы упрочнения. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ; 2010. 174 с.
5. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат; 1975. 376 с.
6. Кузьма Ю.Б., Чабан П.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. М.: Металлургия; 1990. 320 с.

References

1. Kapralov E.V., Budovskikh E.A., Gromov V.E. et al. Structure and properties of composite wear-resistant weldings on steel. Novokuznetsk: Publishing House SibGIU; 2014. 109 p. (In Russian).
2. Kumar C.S.S.R. (Ed.) Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials. New York: Springer; 2014. 717 p.
3. Barry Carter C., David B., Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing; 2016. 518 p.
4. Ivanov Yu.F., Cornet E.V., Kozlov E.V., Gromov V.E. Hardened structural steel: structure and hardening mechanisms. Novokuznetsk: Publishing House SibGIU; 2010. 174 p. (In Russian).
5. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Borida Moscow: Atomizdat, 1975. 376 p (In Russian).
6. Kuzma Yu.B., Chaban P.F. Boron double and triple systems: Reference. Moscow.: Metallurgy, 1990. 320 p. (In Russian).

ВЛИЯНИЕ ПРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ (TiAlCrY/Zr)N ПОКРЫТИЙ

К.В. Смирнова[1)], А.Д. Погребняк[1)], И.В. Шелест[1)], В.Б. Лобода[1), 2)], В.А. Столбовой[3)]
[1)]*Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина, kateryna.v.smyrnova@gmail.com, alexp@i.ua, brilexxx23@gmail.com*
[2)]*Сумский национальный аграрный университет, ул. Герасима Кондратьева 160, 40021 Сумы, Украина, loboda-v@i.ua*
[3)]*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, stolbovoy@kipt.kharkov.ua*

Нанокристаллические многослойные (TiAlCrY/Zr)N покрытия были получены методом вакуумно-дугового осаждения. В работе исследовалось влияние количества бислоев и изменения их толщины на фазовый и элементный состав. Потенциал смещения на подложке для всех серий образцов был -200 В, а парциальное давление азота – 0.4 Па. С уменьшением толщины бислоев наблюдалась тенденция к увеличению концентрации азота и уменьшению содержания остальных элементов. Все серии покрытий состояли из двух фаз с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой типа NaCl – ZrN и твердого раствора (Ti,Al,Cr)N. Однако при уменьшении толщины бислоев заметно повышение интенсивности пиков плоскостей (111) и снижение интенсивности рефлексов (200). Также увеличение количества бислоев привело к увеличению кристаллитов (Ti,Al,Cr)N фазы и незначительному уменьшению их размеров для ZrN.

Ключевые слова: микроструктура; вакуумно-дуговое осаждение; многослойное покрытие; фазовый анализ; элементный состав.

EFFECT OF THE DEPOSITION PARAMETERS ON ELEMENTAL COMPOSITION AND STRUCTURAL-PHASE STATE OF MULTILAYER (TiAlCrY/Zr)N COATINGS

Kateryna Smyrnova[1)], Alexander Pogrebnjak[1)], Igor Shelest[1)], Valerii Loboda[1), 2)], Vyacheslav Stolbovoy[3)]
[1)]*Sumy State University, 2 Rymskogo-Korsakova Str., 40007 Sumy, Ukraine, kateryna.v.smyrnova@gmail.com, alexp@i.ua, brilexxx23@gmail.com*
[2)]*Sumy National Agrarian University, 160 Herasym Kondratiev Str., 40021 Sumy, Ukraine, loboda-v@i.ua*
[3)]*National Science Center Kharkiv Institute of Physics and Technology, 1 Akademicheskaya Str., 61108 Kharkiv, Ukraine, stolbovoy@kipt.kharkov.ua*

Nanocrystalline multilayer (TiAlCrY/Zr)N coatings were deposited by the vacuum arc evaporation method. The effect of the number of bilayers (their thickness) on the phase and elemental composition of three series of samples was studied. The substrate bias potential during the deposition process was -200 V, and the partial pressure of nitrogen — 0.4 Pa. With a decrease in the thickness of bilayers, a tendency towards an increase in the concentration of nitrogen and a decrease in the content of the remaining elements was observed. All series of coatings consisted of two phases with a face-centered cubic (fcc) structure of the NaCl-type – zirconium nitride and solid solution (Ti,Al,Cr)N. However, with a decrease in the thickness of the bilayers, the intensity of peaks from the [111] planes increased and the intensity of [200] reflections noticeably decreased. An increase in the number of bilayers led to an increase in crystallites of (Ti,Al,Cr)N phase from 8.4 to 9.8 nm and a slight decrease in their size in zirconium nitride structure from 8.0 to 7.6 nm. The same dependency was observed with respect to the lattice parameters of these phases.

Keywords: microstructure; vacuum-arc deposition; multilayer coating; phase analysis; elemental composition.

Введение

Для изготовления основных деталей, применяемых во всех областях промышленности, используют металлы и их сплавы [1–3]. Например, они незаменимы в производстве автомобилей, ракет, космических аппаратов, самолетов, инструментов для обработки различных материалов, медицинских инструментов и приборов [4, 5]. Однако зачастую экстремальные условия эксплуатации приводят к быстрому износу металлов и сплавов, с которых они сделаны. Для продления срока службы различных деталей и инструментов успешно используют метод нанесения на их поверхность защитного покрытия. Одной из основных причин разрушения металлических частей приборов и машин является процесс трения. Использование защитных покрытий помогает решить сразу две проблемы – позволяют снизить стоимость детали, так как достаточно покрыть только ее поверхность, а также пропадает необходимость в использовании смазки, которая загрязняет окружающую среду [6]. Исследования показывают, что использование нитридных покрытий успешно позволяет справляться с поставленными задачами.

Последнее время все большее внимание уделяется нитридным покрытиям с многослойной архитектурой благодаря их высоким механическим и трибологическим характеристикам. Чередование двух слоев, которые имеют разные свойства, позволяет создать покрытие с уникальными характеристиками.

Анализ литературы показал, что TiAlCrYN покрытия демонстрируют высокую стойкость к износу и коррозии, а также твердость в пределах от 25 до

30 ГПа [7, 8]. А исследования ZrN продемонстрировали, что он может способствовать расслаблению сжимающих напряжений, сдерживанию роста зерен и повышению сопротивления к окислению [9]. Потому TiAlCrYN и нитрид циркония были выбраны в качестве двух индивидуальных слоев для формирования многослойной структуры. Целью работы было исследование фазово-структурного состава многослойных (TiAlCrY/Zr)N покрытий с разным количеством бислоев для трибологических применений.

Детали эксперимента

Многокомпонентные (TiAlCrY/Zr)N покрытия наносились на подложки из нержавеющей стали вакуумно-дуговым методом на установке «Булат-6». В качестве катодов для осаждения использовались два катода – спеченный сплав и TiAlCrY (Ti – 57%, Al – 36%, Cr – 6%, Y – 1%) и чистый Zr. Каждый слой поочередно осаждали в атмосфере азота, парциальное давление которого в камере составляло 0.4 Па. Постоянный потенциал смещения, $U_п$, приложенный к подложке, составлял -200 В. Покрытия наносились с использованием потока нефильтрованной плазмы, ток дуги составлял 85 А, а ток фокусирующей катушки – 0.4 А. Было получено три серии покрытий, которые отличались количеством бислоев и их толщиной: образцы серий 1, 2 и 3 состояли из 67, 133 и 264 бислоев (TiAlCrYN + ZrN), соответственно. Общее время осаждения покрытий всех серий составляло 1.5 часа, но время осаждения каждого индивидуального слоя отличалось: для серии 1, 2 и 3 оно составляло 40, 20 и 10 секунд, соответственно. Таким образом, толщина бислоев была наибольшей для покрытий из серии 1 и наименьшей для серии 3.

Анализ фазового состава проводился методом рентгеновской дифрактометрии в Cu-Kα-излучении (1.54 Å) по геометрии Брэгга – Брентано на установке ДРОН-3М. 2θ диапазон варьировался от 30° до 80° с шагом 0.05°. Для расшифровки дифракционных картин использовались таблицы международного центра дифракционных данных «Powder Diffraction File». Разделение сложных профилей дифракционных писков на компоненты было выполнено с помощью программного пакета «HighScore Plus».

Морфология поверхности покрытий и элементный состав изучались при помощи сканирующих электронных микроскопов SEO-SEM Inspect S50-B и РЕММА-102. Размеры кристаллитов рассчитывались по формуле Шеррера.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено изображение морфологии поверхности, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). На поверхности наблюдается обильное присутствие капельной фракции в виде макрочастиц с катодов. Данная ситуация характерна для всех серий (TiAlCrY/Zr)N многослойных покрытий, потому на рис. 1 приведено только РЭМ-изображение для образца серии 3. Подобная высокая степень шероховатости поверхности характерна для большинства вакуумно-дуговых конденсатов, полученных из неразделенных потоков плазмы.

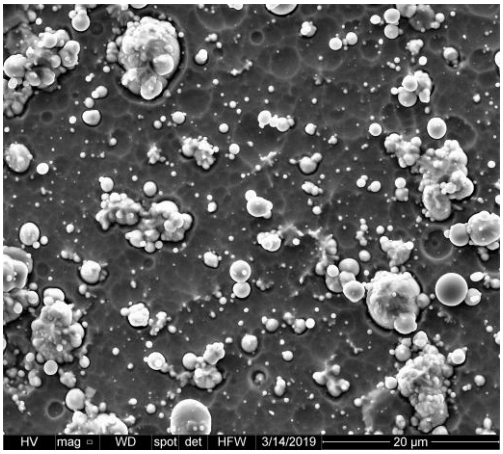


Рис. 1. Морфология поверхности многокомпонентных (TiAlCrY/Zr)N покрытий

Fig. 1. Surface morphology of the multicomponent (TiAlCrY/Zr)N coatings

Энергодисперсионный анализ спектров характеристического излучения от образцов показал, что с увеличением количества бислоев (уменьшением их толщины) концентрация азота возрастает на 19%, в то время как в отношении металлических элементов наблюдается обратная тенденция. Это может быть связанно с тем, что при уменьшении времени на осаждение индивидуальных слоев покрытий более легкий азот быстрее занимает вакантные места в формируемой кристаллической решетке, по сравнению с другими атомами. Следует отметить, что изменения содержания Al, Ti и Cr наиболее значительны, так как они участвуют в формировании достаточно сложной структуры твердого раствора замещения, в котором атомы алюминия и хрома занимают места титана в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке TiN. Концентрация циркония изменилась только на 2,7%. Иттрий не был обнаружен ни в одной из серий покрытий, так как его концентрация была ниже предела разрешающей способности прибора.

Таблица 1. Элементный состав (TiAlCrY/Zr)N покрытий с разным количеством (толщиной) бислоев

Table 1. The elemental composition of (TiAlCrY/Zr)N coatings with different number (thickness) of bilayers

Элемент	Серия 1, ат%	Серия 2, ат%	Серия 3, ат%
Al	12.0	9.8	8.7
Ti	19.3	17.5	16.1
Cr	1.8	1.5	1.4
Y	-	-	-
Zr	26.7	26.0	26.0
N	40.2	45.2	47.8
Всего	100.0	100.0	100.0

Дифракционный структурный анализ (рис. 2) показал наличие слабых пиков от стальной подложки (ICDD 00-033-039) и формирование во всех сериях покрытий двух фаз – твердого раствора (Ti,Al,Cr)N и ZrN (ICDD 00-035-0753). Все фазы имели ГЦК структуру типа NaCl. При этом параметры кристал-

лических решеток фаз от серии 1 до серии 3 изменялись следующим образом: в твердом растворе наблюдалось увеличение – 0.4184 нм → 0.4186 нм → 0.41955 нм, а в нитриде циркония незначительное уменьшение данного параметра – 0.4588 нм → 0.4587 нм → 0.4584 нм. Характер изменения размеров кристаллитов *d* был аналогичен изменению параметров решеток. То есть, для (Ti,Al,Cr)N фазы значение *d* с увеличением количества бислоев возрастало с 8.4 до 9.8 нм, а для ZrN кристаллиты наоборот незначительно уменьшались от 8.0 до 7.6 нм.

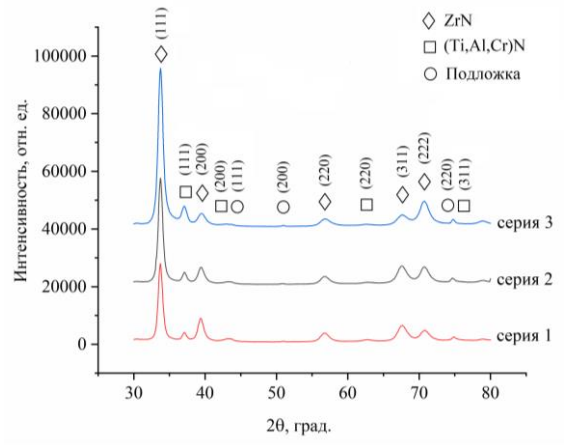


Рис. 2. Дифрактограммы (TiAlCrY/Zr)N покрытий с 67 (серия 1), 133 (серия 2) и 264 (серия 3) бислоями

Fig. 2. The X-ray diffraction spectra of (TiAlCrY/Zr)N coatings with 67 (series 1), 133 (series 2) и 264 (series 3) bilayers

С увеличением количества бислоев и, соответственно, уменьшением их толщины наблюдалось повышение интенсивности пиков плоскостей (111) при одновременном снижении интенсивности рефлексов в направлении [200]. Такое поведение текстуры роста связано с увеличением концентрации атомов азота. Формирование направления роста фаз в процессе осаждения покрытий определяется самой низкой свободной энергией, таким образом, при приближении концентрации N к 50% ориентация (111) оказывается наиболее выгодной.

Заключение

Методом вакуумно-дугового осаждения было получено 3 серии (TiAlCrY/Zr)N покрытий, которые отличались количеством бислоев (толщиной), осажденных за одинаковое время. Во всех образцах формировалась двухфазная структура – (Ti,Al,Cr)N и ZrN. При уменьшении толщины бислоев покрытия обеднялись металлическими элементами, в то время как концентрация азота увеличивалась, что проявлялось усилением интенсивности пиков от плоскостей (111). При этом размеры кристаллитов для твердого раствора увеличивались на 17%, а для нитрида циркония уменьшались на 5%.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках государственных бюджетных тем № 0118U003579 и № 0119U100787.

Библиографические ссылки / References

1. Liu R., Wang Z., Sparks T., Liou F., Newkirk J. 13 - Aerospace applications of laser additive manufacturing. In: Brandt M, editor. Laser Additive Manufacturing. Woodhead Publishing; 2017. 351–371.
2. Koehler J.S. Attempt to Design a Strong Solid. *Physical Review B*. 1970; 2(2): 547–551.
3. Hashmi S. Comprehensive Materials Processing. 1st ed. Elsevier; 2014. 5634 p.
4. Makhlouf A.S.H. Chapter 6 - Protective coatings for automotive, aerospace and military applications: current prospects and future trends. In: Makhlouf ASH, editor. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Woodhead Publishing; 2014. 121–131.
5. Celis J.-P., Prakash B. Surface Modification of Materials by Plasma Immersion Ion Implantation. In: Pauleau Y, editor. Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques. 1st ed. Elsevier Ltd.; 2006.
6. Huang P., Wen S. Ecological Tribology. In: Principles of Tribology. John Wiley & Sons, Ltd; 2017. 509–533.
7. Barshilia H.C., Acharya S., Ghosh M., Suresh T.N., Rajam K.S., Konchady M.S., et al. Performance evaluation of TiAlCrYN nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system. *Vacuum* 2010; 85(3): 411–20.
8. Luo Q., Hovsepian P.Eh., Lewis D.B., Münz W.-D., Kok Y.N., Cockrem J., et al. Tribological properties of unbalanced magnetron sputtered nano-scale multilayer coatings TiAlN/VN and TiAlCrYN deposited on plasma nitrided steels. *Surface and Coatings Technology* 2005; 193(1): 39–45.
9. Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Usp Fiz Met.* 2018; 19(2): 25–48.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ W, СФОРМИРОВАННЫХ НА СТАЛИ 40Х МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

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 приповерхностных слоях стали марки 40Х, полученных ионно-ассистируемым осаждением вольфрамсодержащих покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 15 кВ, при интегральных потоках ассистирующих ионов $(1–6)\cdot10^{16}$ ион/см^2. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении ~10^{-2} Па. Установлено, что на поверхности образцов формируется покрытия толщиной ~30-50 нм со сложным композиционным составом. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (2-15 ат.%), атомы технологических примесей углерода и кислорода, а также атомы железа из подложки.

Ключевые слова: ионно-ассистирующее осаждение; резерфордовское обратное рассеяние; сталь 40Х; металлсодержащие покрытие; вольфрам.

STUDYING THE COMPOSITE COMPOSITION OF COATINGS BASED ON W, FORMED ON STEEL 40X BY METHOD ION ASSESSED DEPOSITION

Valentin Tul'ev
Belarusian State Technological University,
13-a Sverdlova Str., 220630 Minsk, Belarus, tvv69@mail.ru

Thin tungsten-containing films were applied on substrates of 40X steel using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. This method allows to deposit of the coating on the surface of the sample and simultaneously irradiated with accelerated ions. The vacuum ion-arc plasma source of metals was used as implementation method. The source simultaneously generates positive ions and a neutral fraction from the material of the electrodes.

Ion-assisted deposits were prepared using 15 kV accelerating voltage between sources and target. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 3 to 5 μA/cm2, and the ion flow has changed in the range of $1 \cdot 10^{16}$ to $6 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}. The deposition of the covering has occurred in a vacuum at a pressure ~10^{-2} Pa in the working chamber.

Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified titanium surface.

The research showed that the superficial structure is formed on titanium ~ 30-50 nm thick. The covering composition includes atoms of the deposited metal (2–15 at. %), atoms of technological impurity of carbon and oxygen (10–25 at. %), atoms of iron from the substrate. It has been determined that the penetration of metal atoms into the interior of the sample occurs as a result of radiation-stimulated diffusion, of iron atoms due to interdiffusion. The formation of the coating is affected by the sputtering of the surface of the formed structure.

Keywords: ion-assisted deposition; Rutherford backscatter; steel 40X; metal-containing films; tungsten.

Введение

Ионно–лучевые технологии являются перспективными методами модифицирования состава и свойств поверхности материалов и изделий [1, 2]. Одним из таких методов является метод ионно-ассистируемого осаждения, где в процессе осаждения покрытия происходит одновременное облучение поверхности формируемой структуры ускоренными ионами материала покрытия [3].

Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [3]. Нейтральная фракция требуемого материала, испаряясь во всех направлениях, осаждается и на подложке. Под действием разности потенциалов между подложкой и источником ионизированная фракция вытягивается из разрядного промежутка и, в соответствии с направлением напряженности электростатического поля, внедряется 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.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы способные существенно изменить распределение элементов по глубине, структуру и свойства поверхности материала [4]. Изучение физико-химических процессов протекающих на поверхности образцов, модифицированной осаждением металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения условий для получения покрытий с заданными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка определить характер распределения элементов в поверхностных слоях стали марки 40Х при осаждении тонких пленок на основе W; установить осо-

бенности и закономерности процессов взаимопроникновения элементов покрытия и подложки.

Методика эксперимента

Ионно-ассистируемое осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 15 кВ и интегральном потоке ассистирующих ионов (1–6)·10^{16} ион/см^2. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении ~10^{-2} Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия E_0 = 1,5 МэВ, угол рассеяния θ = 145°, угол влёта θ_1 = 40°, угол вылета θ_2 = 80°. Энергетическое разрешение детектирующей системы составляло $\Delta E_{\text{дет}}$ = 15 кэВ, глубинное разрешение $\Delta t_{\text{дет}}$ = 3,2 нм, максимальная глубина анализа $t_{\text{макс}}$ = 160 нм и относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5$ %. На основе метода РОР был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [5].

Результаты и их обсуждение

Спектры РОР ионов гелия от модифицированных образцов представлены на рис. 1.

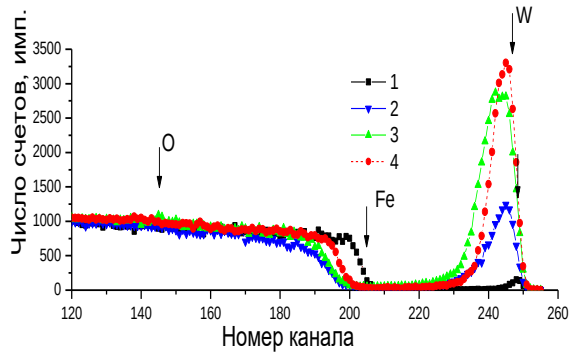


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов из стали 40Х после ионно-ассистируемого осаждения вольфрамсодержащих покрытий с интегральными потоками: 1 - 1·10^{16} ион/см^2; 2 - 2·10^{16} ион/см^2; 3 - 3·10^{16} ион/см^2; 4 - 6·10^{16} ион/см^2

Fig. 1. RBS spectra of helium ions from a 40X steel substrate after ion-assisted deposition of tungsten-containing films with integral fluxes: 1 - 1·10^{16} ion/cm^{22}; 2 - 2·10^{16} ion/cm^2; 3 - 3·10^{16} ion/cm^2; 4 - 6·10^{16} ion/cm^2

На спектре РОР для образцов с покрытием на основе вольфрама (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от атомов подложки (железа) в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении пленки на поверхности образца. Максимальный сдвиг сигнала составляет ~12 каналов, что соответствует толщине покрытия ~10–12 нм. В области 190-210 каналов на спектрах РОР (рис. 1) наблюдается изменение наклона сигнала от атомов подложки. Изменение наклона сигнала от Fe происходит вследствие взаимопроникновения атомов покрытия и подложки при ионно-ассистированном осаждении [6]. Это свидетельствует о встречной диффузии атомов Fe в осаждаемое покрытие и о диффузии W (основы покрытия) в подложку.

Также следует отметить уменьшение сигнала от атомов вольфрама с ростом интегрального потока ассистирующих ионов (рис. 1). Экспериментально наблюдаемое уменьшение мы объясняем тем, что при ассистировании осаждения ионами вольфрама протекают интенсивные процессы распыления осаженных атомов вольфрамового покрытия. Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициенты распыления атомов вольфрама ионами W^+ – 8,9, а атомов железа – 6.

На основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [5] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в стали марки 40Х после осаждения вольфрамосодержащего покрытия (рис. 2).

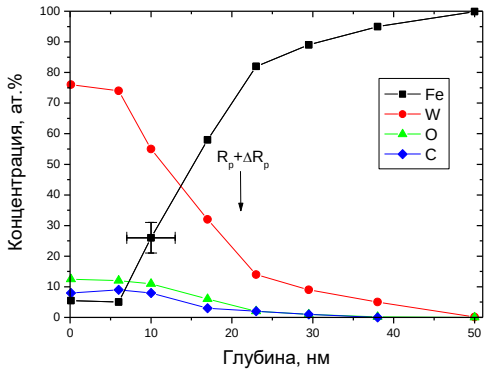


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в образце из стали 40Х после ионно-ассистируемого осаждения вольфрамсодержащего покрытия с интегральным потоком 3·10^{16} ион/см^2

Fig. 2. Profiles of the distribution of elements in depth in a sample of steel 40X after ion-assisted deposition of a tungsten-containing film with an integral flux of 3·10^{16} ion/cm^2

Моделирование спектров РОР показало, что на поверхности стального образца формируется слой толщиной ~50 нм, в состав которого входят атомы железа из подложки; атомы осажденного металла – вольфрама; а также атомы технологических примесей – углерода и кислорода.

Для непосредственного определения углерода в сформированных покрытиях были проведены эксперименты с применением метода резонансных ядерных реакций. Для этого использовалась резонансная ядерная реакция $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$. Профиль концентрации углерода в модифицированном образце определялся с помощью измерения выхода γ-квантов с энергией 2.36 МэВ из резонансной ядерной реакции $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ при энергии протонов больше 0.4 МэВ.

Экспериментальные результаты, полученные от образца с осажденным покрытием на сталь марки 40Х, представлены на рис. 3.

Они подтверждают данные моделирования RUMP о наличии углерода в покрытии, осажденном

на сталь. Причем профиль распределения углерода по глубине в сформированном покрытии, полученный методом резонансных ядерных реакций, качественно подобен профилю, полученному моделированием спектра РОР (рис. 2).

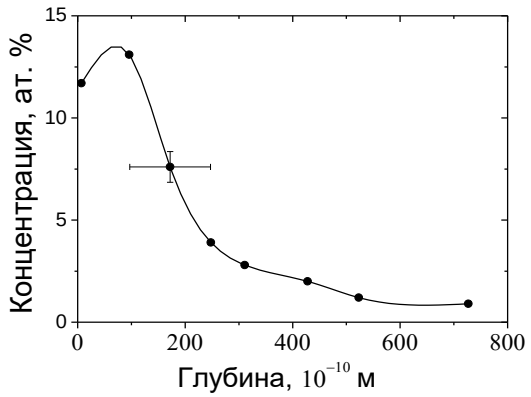


Рис. 3. Концентрационный профиль распределения углерода по глубине в стали марки 40Х после осаждения покрытия

Fig. 3. The concentration profile of the distribution of carbon in depth in steel 40X after deposition of the coating

Проникновение атомов вольфрама вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов. Причиной проникновения этих элементов вглубь образца может быть перемешивание в каскаде атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии. Причиной проникновения атомов железа в покрытие являются атомное перемешивание и встречная диффузия [4]. Источником атомов технологических примесей углерода и кислорода в осажденных покрытиях являются остаточные газы в вакуумной камере [3, 4].

Заключение

Исследования методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при нанесение вольфрамсодержащего покрытия на сталь марки 40Х методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 15 кВ и с интегральными потоками ассистирующих ионов $(1–6) \cdot 10^{16}$ ион/см^2 формируются тонкопленочные структуры толщиной ~30-50 нм, содержащие атомы осаждаеммого металла W, атомы технологической примеси C и O, а также атомы Fe из подложки.

Определено, что в состав покрытия входят 2–15 ат. % осаждаемого металла, 10–25 ат. % атомов технологических примесей и атомов железа из подложки. Набольшее количество атомов вольфрама наблюдается при интегральном потоке ассистирующих ионов $2 \cdot 10^{16}$ ион/см^2.

Установлено, что проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода вглубь образца происходит вследствие радиационно-стимулированной диффузии, атомов железа в покрытие – в результате встречной диффузии. На процессы формирования покрытия влияет распыление поверхности формируемой структуры.

Библиографические ссылки

1. Карпович А.Н., Белый А.В., Кукареко В.А. Ионно-лучевая обработка аустенитных сталей: триботехнические и коррозионные свойства. *Трение и износ*. 2016; 37(6): 673-676.
2. Перинская И.В., Родионов И.В., Куц Л.Е. Повышение функциональных свойств поверхности медицинской хромоникелевой стали ионно-лучевой обработкой ионами гелия, аргона и серебра. *Перспективные материалы*. 2018; (7): 16-25.
3. Тульев В. В., Касперович А. В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Mo, W. *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика*; 2009. (XVII): 54–56.
4. Бобрович О. Г., Тульев В. В. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлсодержащих (Zr,W) покрытий. *Физика. Известия высших учебных заведений* 2011; (1/3) С. 350–354.
5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227–234.
6. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С. зучение состава приповерх-ностных слоев алюминия при ионно-ассистированном нанесении Mo, W покрытий. Поверхность. *Физика, химия, механик*а. 1995; (9): 45-49.

References

1. Karpovich A.N., Belyj A.V., Kukareko V.A. Ionno-luchevaja obrabotka austenitnyh stalej: tribotehnicheskie i korrozionnye svojstva. [Ion beam processing of austenite steels: Tribotechnical and corrosion properties]. *Trenie i iznos.* 2016; 37(6): 673-676 (In Russian).
2. Perinskaja I.V., Rodionov I.V., Kuc L.E. Povyshenie funkcional'nyh svojstv poverhnosti medicinskoj hromonikelevoj stali ionno-luchevoj obrabotkoj ionami gelija, argona i serebra. [Functional properties improvement of medical stainless steel surface by helium, argon and silver ions treatment]. *Perspektivnye materialy*. 2018; (7): 16-25.
3. Tul`ev V. V., Kasperovich A. V. Jelementnyj sostav, struktura i frikcionnye harakteristiki poverhnosti reziny, modificirovannoj ionno-assistiruemym osazhdeniem pokrytij na osnove Mo, W. [Element composition, structure and friction characteristics of rubber surface modified by ion-assisted deposition of coatings based on Mo, W]. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU], series VI, Physics and Mathematics. Informatics.* 2009, (XVII): 54–56 (In Russian).
4. Bobrovich O. G., Tulev V. V. Analiz kompozicionnogo sostava i himicheskih svjazej jelementov metallsoderzhashhih (Zr,W) pokrytij [Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings] *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy* 2011; (1/3): 350-354 (In Russian).
5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227–234.
6. Tul'ev V.V., Kulikauskas V.S., Tashlykov I.S. Izuchenie sostava pripoverh-nostnyh sloev aljuminija pri ion-no-assistirovannom nanesenii Mo, W pokrytij. [Studying the composition of the surface aluminum layers with an ion assessed application of mo, w coatings]. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika.* 1995; (9): 45-49. (In Russian).

СТРУКТУРА Cr-УДА/MoN-ПОКРЫТИЯ НА WC-Co 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 проводились исследования структуры комбинированного Cr- ультрадисперсные алмазы (УДА)/Mo–N-покрытия, синтезированного электрохимическим осаждением и методом конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ). Cr-УДА/Mo–N-покрытие было осаждено на подложку карбида вольфрама, легированного кобальтом (WC-Co), с 3% массовой долей Co (WC − 3% Co). Были изучены микроструктура и фазовый состав Cr-УДА/Mo–N-покрытия. Покрытие состоит из отдельных фаз α-Cr, Cr-УДА, α-Cu, α-Mo, γ-Mo_2N и имеет слоистую структуру. Толщина верхнего Cr-УДА-слоя составляет 0,65 мкм, нижнего Mo–N-слоя – 2,70 мкм. Между Cr-УДА- и Mo–N-слоями присутствует промежуточный слой меди α-Cu толщиной 0,35 мкм. Наличие медного слоя необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-Co основе. Cr-УДА слой и промежуточный слой меди α-Cu не перемешиваются друг с другом и Mo–N-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой.

***Ключевые слова*:** комбинированное покрытие; ультрадисперсные алмазы; карбид вольфрама; структура.

STRUCTURE OF THE Cr-UDD/MoN-COATING ON WC-Co ALLOY

Vadzim Chayeuski, Valery Zhylinski
Belarusian State Technology University, 13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus,
chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

In the present work, researches of the features of the structure of combined Cr- ultradisperse diamonds (UDD)/Mo–N-coating synthesized by electroplating and cathode arc evaporation physical vapor deposition (Arc-PVD) techniques were accomplished. The Cr-UDD/Mo–N-coating were deposited on cobalt cemented tungsten carbide (WC−Co) substrate with 3% mass fraction Co content (WC − 3% Co). When preparing samples, UDD nanopowders of the detonation synthesis (nanodiamonds) with a particle size 4-6 nm were used. The microstructure and phase composition of the Cr-UDD/Mo–N-coating were studied. It has been found that UDD particles penetrate a deposited Arc-PVD film in the form of individual particles and, most often, as agglomerates. The coating consists of separate phases of α-Cr, Cr-UDD, α-Cu, α-Mo and γ-Mo_2N. The EDS spectrum of the fracture of cross-section of the coated substrate WC-Co shows that Cr-UDD/Mo–N-coating has a layers structure. The thickness of the top Cr-UDD layer is 0.65 μm, Mo–N (botton layer) – of 2.70 μm. There is an intermediate copper α-Cu layer 0.35 μm thickness between Cr-UDD- and Mo–N-layers. The presence of copper layer is necessary to obtain high adhesion of metal-diamond CEC for WC-Co substrate. The Cr-UDD layer and the intermediate copper layer of α-Cu are not mixed with each other and the Mo–N-coating is not mixed with hard alloy substrate.

***Keywords*:** combined coating; ultradisperse diamonds; cemented tungsten carbide; structure.

Введение

В настоящее время одним из обоснованных методов проектирования современных материалов является создание многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоев различного состава, полученных методом конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ) на рабочей поверхности инструмента [1], среди которых перспективными являются нитриды хрома и молибдена [2, 3], и осаждением композиционных электрохимических покрытий (КЭП), содержащих наноалмазы (ультрадисперсные алмазы (УДА) детонационного синтеза (ДНА) [4], показывающие высокие физико-механические и электрохимические свойства [5]. В деревообрабатывающей промышленности РБ широко применяются фрезы с двухлезвийными ножами из твердого сплава на основе карбида вольфрама WC–Co. В связи с этим целью данной работы было сформировать методами КИБ и электрохимического осаждения на поверхности лезвий ножей из твердого сплава WC–Co комбинированные Cr-УДА/Mo–N-покрытия и исследовать их структуру и элементный состав.

Методика эксперимента

Mo–N-покрытия осаждались методом КИБ на поверхность лезвий ножей хвостовых фрез на установке ВУ-1Б «Булат» по стандартной методике: с предварительной обработкой подложки ионами молибдена в вакууме 10^{-3} Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытия при опорном напряжении -100 В и токах горения дуги катода 180–200 А в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении соответствовала 700–800ºС.

Перед осаждением Cr-УДА-КЭП покрытий предварительно на поверхности Mo–N-покрытий с целью дополнительного улучшения адгезии Cr-УДА-КЭП с Mo–N-покрытием производилось нанесение методом КИБ промежуточного слоя меди.

Cr-УДА-КЭП осаждались на экспериментальной установке с применением источника постоянного тока марки POWER SUPPLY HY3005-3 в гальваностатическом режиме электролиза при средней катодной плотности тока 50 А/дм^2 из классического электролита хромирования при содержании CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л с добавлением УДА марки "УДА-ВК" (ТУ РБ 28619110.001195) – 5 г/л. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 40–50°С и постоянном перемешивании электролита-суспензии для поддержания частиц УДА во взвешенном состоянии.

Фазовый состав полученных соединений исследовался методом рентгеноструктурного анализа

(РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku) в Cu-K_α излучении.

Фрактографические исследования и изучение морфологии поверхности образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800, который также применялся для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что Ni-УДА-ZrN-КЭП имеют характерную структуру, формируемую кластерами наноалмазов. Показано, что углерод присутствует на поверхности Ni-УДА-ZrN-покрытий в виде частиц, создающих связанные агломераты размером 0,7–3,5 мкм [6]. Морфология поверхности Cr-УДА-КЭП имеет глобулярные образования (рис. 1), характерные кластерам наноалмазов, что подтверждает полученные ранее результаты и данные о формировании кластеров наноалмазов размером от 204 нм в КЭП до 4.53 мкм в электролитах хромирования [7]. Кластеры наноалмазов в этом случае являются центрами осаждения ионов хрома.

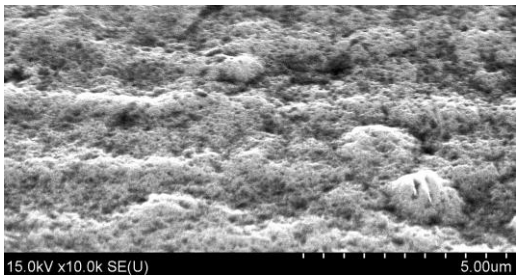


Рис. 1. СЭМ-снимок поверхности Cr-УДА-КЭП

Fig. 1. SEM-image surface of Cr-UDD-CEC

На основании РСА рентгенограммы (рис. 2), полученной при касательной съемке 5º сформированного комбинированного Cr-УДА/Mo–N-покрытия, можно утверждать, что покрытие состоит из отдельных фаз α-Cr, Cr-УДА, α-Cu, α-Mo и γ-Mo_2N.

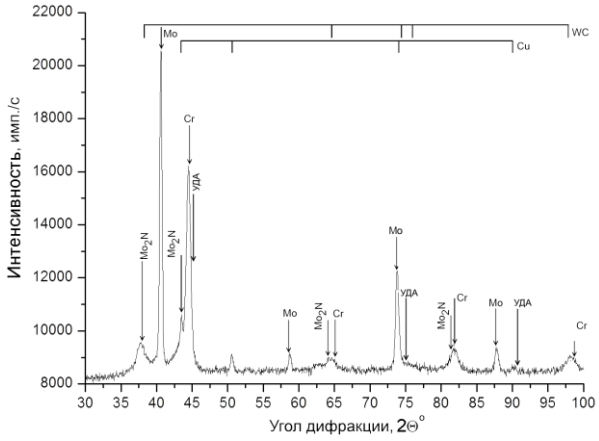
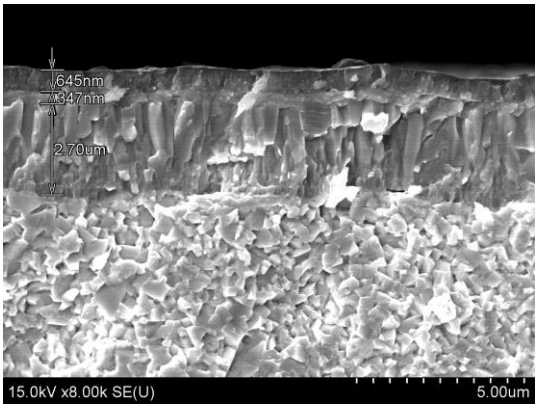


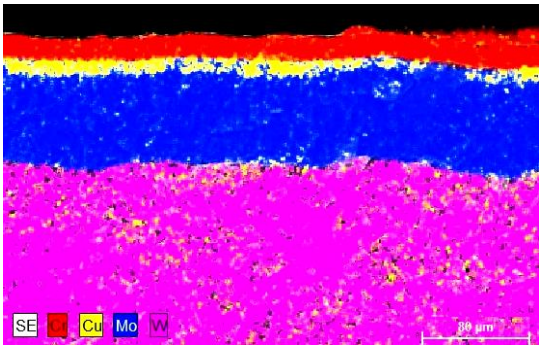
Рис. 2. Рентгенограмма Cr-УДА/Mo–N-покрытия

Fig. 2. XRD pattern for the Cr-UDD/Mo–N-coating

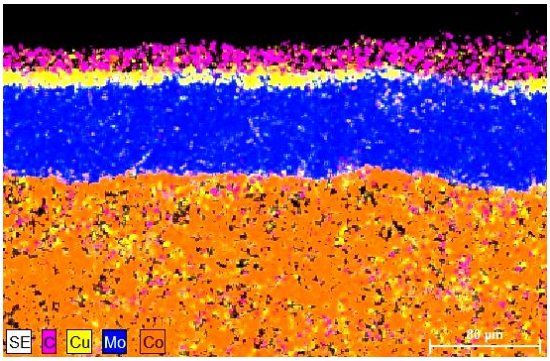
СЭМ-снимки поперечного излома (рис. 3) образца показывают, что Cr-УДА/Mo–N-покрытие имеет слоистую структуру. Толщина верхнего Cr-УДА-слоя составляет 0,65 мкм, нижнего Mo–N-слоя – 2.70 мкм (рис. 3а). На рис. 3а видно также присутствие промежуточного слоя толщиной 0.35 мкм между Cr-УДА- и Mo–N-слоями. Рис. 3 б, в показывают, что этот промежуточный слой представляет собой металлическую медь α-Cu.



а(*a*)



б(*b*)



в(*c*)

Рис. 3. Микроструктура перечного излома образца: а – СЭМ-снимок WC-Co основы с Cr-УДА/Mo–N-покрытием; б – РСМА в характеристическом рентгеновском излучении Cr, Cu, Mo, W; в – РСМА в характеристическом рентгеновском излучении C, Cu, Mo, Co

Fig. 3. Microstructure of the fracture of cross-section of the sample: *a* – SEM-image of the coated Cr-UDD/Mo–N substrate WC-Co; *b* – EDX mapping image of Cr, Cu, Mo, W; *c* – EDX mapping image of C, Cu, Mo, Co

Наличие медного слоя объясняется технологией осаждения Cr-УДА-КЭП, требующей токопроводящих основ для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП. Mo–N-покрытие, на которое осаждалось Cr-УДА-КЭП, является керамикой, характеризующейся невысокой электропроводностью. Поэтому на поверхность Mo–N-слоя дополнительно

осаждался методом КИБ медный слой, обладающий высокой электропроводностью и, тем самым, увеличивающий электропроводность основы, на которую осаждалось Cr-УДА-КЭП.

Твердосплавная основа образца имеет мелкокристаллическую структуру (рис. 3а). Методом РСМА был определен состав твердого сплава: WC – 3 вес.% Co.

Установлено, что в Cr-УДА-слое комбинированного Cr-УДА/Mo–N-покрытия наблюдается повышенное поверхностное содержание углерода, которое, по-видимому, объясняется наличием вытесненных на поверхность растущим осадком не встроенных в структуру агломератов УДА Cr-УДА-покрытия в процессе его осаждения.

Заключение

Таким образом, на твердосплавной основе WC – 3 вес.% Co синтезировано методами электрохимического осаждения и КИБ комбинированное покрытие, состоящее из Cr-УДА-КЭП и ионно-плазменного покрытия γ-Mo_2N. Показано, что Cr-УДА/Mo–N-покрытие имеет слоистую структуру. Установлено, что верхний электрохимический слой Cr-УДА имеет малую толщину (~0.65 мкм) по сравнению с толщиной ионно-плазменного Mo–N-покрытия (~2.7 мкм). Между Cr-УДА- и Mo–N-слоями присутствует промежуточный слой меди α-Cu толщиной 0.35 мкм, наличие которого необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-Co основе. Cr-УДА слой и промежуточный слой меди не перемешиваются друг с другом и Mo–N-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой.

Библиографические ссылки

1. Kathrein M., Michotte C., Penoy M., Polcik P., Mitterer C. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 2005; 200(5-6): 1867-1871.
2. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo2N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. Surface and Coatings Technology 2015; 279: 126-133.
3. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Zhollybekov B., Konstantinov S., Konarskie P. et al. Influence of the bilayer thickness of nanostructured multilayer MoN/CrN coating on its microstructure, hardness, and elemental composition. *Physics Solid State* 2017; 59(9): 1798-1802.
4. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике. *Физика твердого тела* 2004; 46(4): 685-692.
5. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детанационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии* 2001; 70(7): 687-708.
6. Чаевский В.В., Жилинский В.В. Обработка лезвий ножей дереворежущего инструмента формированием комбинированных Ni-УДА-ZrN покрытий. В кн.: Войтов И.В., редактор. Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Современные электрохимические технологии и оборудование». (24-25 ноября 2016 года), г. Минск. Минск: БГТУ; 2016. С. 120-124.
7. Tseluikin V.N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2016; 52(2): 254-266.

References

1. Kathrein M., Michotte C., Penoy M., Polcik P., Mitterer C. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 2005; 200(5-6): 1867-1871.
2. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo_2N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279:126-133.
3. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Zhollybekov B., Konstantinov S., Konarskie P. et al. Influence of the bilayer thickness of nanostructured multilayer MoN/CrN coating on its microstructure, hardness, and elemental composition. *Physics Solid State* 2017; 59(9): 1798-1802.
4. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazy v gal'vanotekhnike. [Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating]. *Physics Solid State* 2004; 46(4): 685-692. (In Russian).
5. Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazy detonatsionnogo sinteza: svoystva i primenenie. [Detonation synthesis of ultradispersed diamonds: properties and application]. *Uspekhi khimii* 2001; 70(7): 687-708. (In Russian).
6. Chaevskiy V.V., Zhilinskiy V.V. Obrabotka lezviy nozhey derevorezhushchego instrumenta formirovaniem kombinirovannykh Ni-UDA-ZrN pokrytiy. [Treatment of edges knives of wood-cutting tool by formation of the combined Ni-UDD-ZrN coatings]. *Voytov I.V., redaktor. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Sovremennye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovanie". (24-25 noyabrya 2016 goda), g. Minsk*. Minsk: BSTU; 2016. 120-124. (In Russian).
7. Tseluikin V.N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2016; 52(2): 254-266.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда[1)], В.В. Углов[1)], С.В. Гусакова[1)], В.М. Асташинский[2)], А.М. Кузьмицкий[2)]
[1)] *Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by, uglov@bsu.by
[2)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,*
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

В данной работе было исследовано влияние воздействия компрессионных плазменных потоков на структурно-фазовое состояние анодного оксида алюминия, выращенного электрохимическим способом на поверхности алюминиевого сплава. Рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ были использованы для проведения исследований. Установлено, что плазменное воздействие приводит к растрескиванию слоя оксида, толщина которого уменьшается с 40 до 26 мкм при увеличении энергии, поглощенной поверхностным слоем. В результате плавления и последующей кристаллизации в поверхностном слое толщиной 3-9 мкм происходит переход из рентгено-аморфного состояния в кристаллическое. Наиболее устойчивой в таких условиях является низкотемпературная фаза γ-Al_2O_3. В анализируемом слое возможно присутствие других полиморфных модификаций оксида алюминия.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; полиморфные превращения; рентгеноструктрный анализ; растровая электронная микроскопия; компрессионные плазменные потоки.

MODIFICATION OF ANODIC ALUMINA SURFACE LAYER STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION BY COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

N.N. Cherenda[1)], V.V. Uglov[1)], S.V. Gusakova[1)], V.M. Astashynski[2)], A.M. Kuzmitski[2)]
[1)]*Belarusian state university, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
cherenda@bsu.by, uglov@bsu.by, husakova@bsu.by
[2)]*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, antey@hmti.ac.by

Structure and phase composition changes of the anodic alumina layer on the aluminum alloy under the action of compression plasma flows were investigated in this work. The thickness of the amorphous alumina layer was 40 μm. X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and energy dispersion microanalysis were used for surface layer characterization. Compression plasma flows were generated in nitrogen atmosphere by magneto-plasma compressor of compact geometry. The findings showed that plasma impact resulted in formation of developed surface roughness and formation of micro-cracks. Micro-cracks initiated by thermoelastic stress resulted in diminishing of anodic alumina layer thickness up to 26 μm. Plasma impact also led to the melting of the surface alumina layer. γ-Al_2O_3 was the main phase constituent of the crystallized layer. Presence of other alumina polymorphic phases was revealed in this layer. The thickness of the crystallized layer diminished from 9 to 3 μm with the growth of the energy absorbed by the surface layer.

Keywords: anodic alumina; polymorphic transformations; X-ray diffraction analysis; scanning electron microscopy; compression plasma flows.

Введение

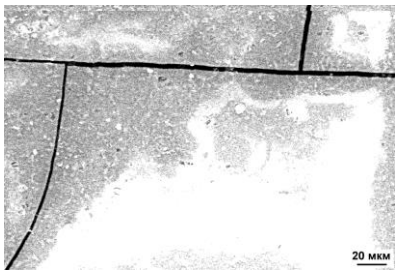
В настоящее время активно проводятся исследования по созданию композитов на основе оксида алюминия с включениями металлов [1, 2], с целью создания слоев с заданными электрическими и магнитными свойствами в керамической матрице. Интерес в этом отношении представляет и создание композитов в поверхностном слое оксида, которое может быть реализовано при воздействии высокоэнергетических потоков частиц на систему металлическое покрытие/оксид, в частности при воздействии компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, с относительно большой длительностью импульса ~ 100 мкс [3]. Обработка компрессионными плазменными потоками системы покрытие-подложка в режиме плавления позволяет легировать поверхностный слой материала элементами покрытия за счет конвективного перемешивания расплава, инициированного гидродинамическими неустойчивостями. Изменение параметров воздействия – энергии, поглощенной поверхностью и количества импульсов позволяет целенеправленно менять концентрацию легирующего элемента. Такой способ поверхностного легирования особенно актуален для случая большой разницы в температурах плавления материалов матрицы и легирующего элемента, т.е. для систем металл-оксид алюминия. Вместе с тем, первоначально необходимо выявить влияние плазменного воздействия непосредственно на оксид алюминия, в том числе, на различные его полиморфные модификации. Целью данной работы являлось исследование изменений структурно-фазового состояния поверхностного слоя анодного оксида алюминия (АОА) при воздействии компрессионных плазменных потоков.

Методика эксперимента

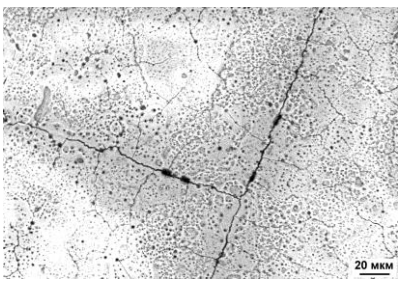
Объектом исследований являлся анодный оксид алюминия, электрохимически выращенный на пластине алюминиевого сплава, содержащего 7 % Mg, 0,5 % Si, 0.4 %Mn и 0.1 %Fe (ат. %). Характерной особенностью анодного оксида алюминия являются протяженные поры, распространяющиеся на всю толщину слоя оксида перпендикулярно поверхности [4]. Обработку образцов компрессионными плазменными потоками, генерируемыми магнитоплазменным компрессором компактной геометрии, осуществляли тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Расстояние между образцом и срезом катода электроразрядной системы варьировалось в диапазоне 8–14 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии. При обработке сталей изменение расстояния в этом диапазоне соответствует плотности поглощенной поверхностью энергии 35-13 Дж/см^2. Эксперименты проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом – азотом до давления 400 Па. Морфология поверхности и поперечного сечения образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuKα в фокусировке параллельных пучков.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена морфология поверхности до и после воздействия КПП. Как видно из рисунка 1 а на поверхности исходного образца наблюдаются трещины, возникшие в результате релаксации напряжений, формирующихся в процессе роста оксида.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 1. Морфология поверхности исходного образца АОА (а) и образца, обработанного КПП на расстоянии 8 см (б). от катода.

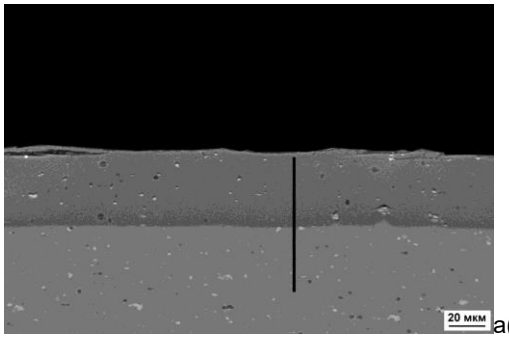
Fig. 1. Surface morphology of initial anodic alumina sample (a) and sample treated by compression plasma flow at the distance of 8 cm (b).

Воздействие КПП приводит к появлению развитого рельефа поверхности, обусловленного плавлением и развитием гидродинамических неустойчивостей на границе плазма-расплав. После плазменного воздействия наблюдается появление дополнительных микротрещины, а также возникновение поверхностных пор (кратеров) размером 0.5-2 мкм, характерных для кипения вещества (рис. 1 б). Формирование микротрещин может быть связано с появлением термоупругих напряжений при плазменном воздействии [5]. Плотность микротрещин и пор увеличивается с уменьшением расстояния до катода. После воздействия КПП происходит уменьшение толщины макротрещин, существовавших в исходном образце.

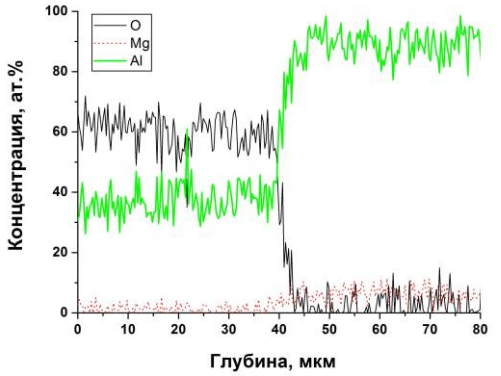
Анализ морфологии поперечного сечения исходного образца АОА показал, что толщина оксидного слоя составляет 40 мкм (рис. 2 а, б). Оксидный слой хорошо виден на поперечном сечении (более темный), из-за меньшей плотности, которая проявляется в уменьшении количества обратноотраженных электронов, регистрируемых при анализе. После воздействия КПП на поверхности наблюдается формирование более плотного поверхностного слоя (светлый слой толщиной до 3 мкм на рис. 2 в). Элементный анализ не выявил изменений состава этого слоя по сравнению с составом слоя АОА (рис. 2 г). При анализе морфологии поперечного сечения было также установлено, что воздействие КПП ведет к уменьшению толщины оксидного слоя (рис. 3). С увеличением плотности энергии, поглощенной поверхностью образца, толщина слоя АОА уменьшается от 37 мкм (14 см) до 26 мкм (8 см). Аналогичное поведение наблюдается у поверхностного (более плотного) оксидного слоя, толщина которого уменьшается от 9 мкм (14 см) до 3 мкм (8 см). Растрескивание поверхностного слоя АОА в результате действия термоупругих напряжений на этапе охлаждения поверхностного слоя и его удаление при последующем импульсе может являться причиной уменьшения толщины АОА. Аналогичный механизм удаления слоя окалины с поверхности стали при обработке компрессионными плазменными потоками рассматривался в [6].

На рисунке 4 представлены результаты фазового анализа образцов до и после воздействия. На дифрактограмме исходного образца, помимо пиков алюминия и вторых фаз с магнием, в области малых углов наблюдается широкое гало от рентгеноаморфного анодного оксида алюминия. Воздействие КПП приводит к появлению дифракционных пиков полиморфной модификации оксида алюминия γ-Al_2O_3. Сдвиг некоторых дифракционных линий γ-Al_2O_3 в область меньших углов по сравнению с эталоном может быть связан с искажениями кристаллической решетки, обусловленной как неупорядоченностью строения оксида в результате роста в условиях сверхбыстрого охлаждения, так и внедрением в решетку оксида легирующих элементов сплава. Кроме того, в анализируемом слое возможно присутствие других модификаций оксида - θ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 и, возможно, MgO. Следует отметить, что воздействие мощными ионными пучками (в режиме плавления поверхностного

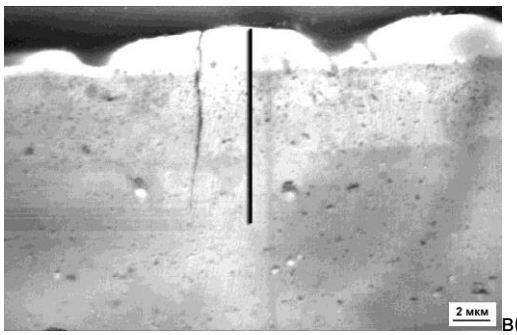
слоя) на образцы α-Al_2O_3 не привело к изменению фазового состава поверхностного слоя [7].



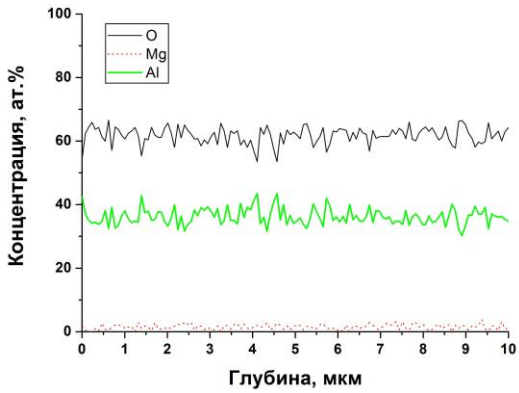
а(*a*)



б(*b*)



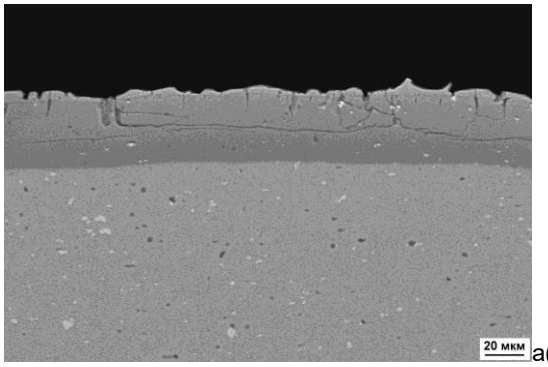
в(*c*)



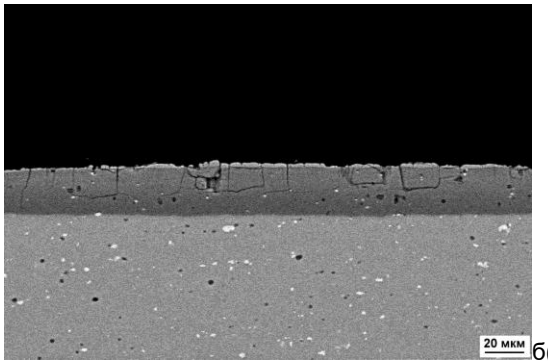
г(*d*)

Рис. 2 Морфология поперечного сечения (а, в) и распределение элементов по линии (б, г) исходного образца АОА (а, б) и образца, обработанного КПП на расстоянии 10 см (в, г) от катода

Fig. 2. Cross-section morphology (a, c) and elements distribution along depth (b, d) in initial anodic alumina sample (a, b) and sample treated by compression plasma flow at the distance of 8 cm (b, d)



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 3 Морфология поперечного сечения образцов, обработанных КПП на расстоянии 14 см (а) и 8 см (б) от катода

Fig. 3. Cross-section morphology of samples treated by compression plasma flow at the distance of 14 cm (a) and 8 cm (b)

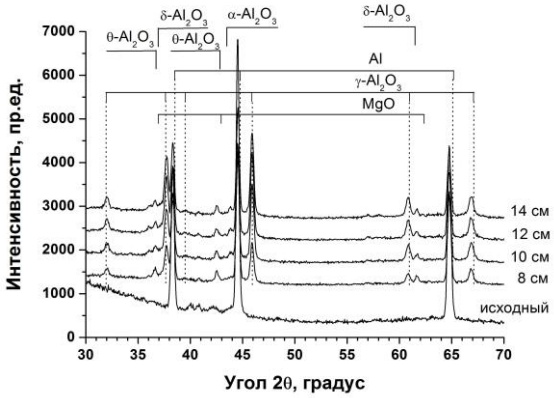


Рис. 4. Участки дифрактограмм исходного образца АОА и образцов, обработанных КПП на различном расстоянии до катода

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of initial anodic alumina sample and samples treated by compression plasma flows at a different distance

В целом, наличие обнаруженных полиморфных модификаций соответствует последовательности фазовых превращений, наблюдаемой при отжиге аморфного оксида γ→δ→θ→α [8]. Однако малая интенсивность этих дифракционных линий, а также возможные искажения кристаллической решетки этих фаз из-за отклонения в стехиометрии и влияния легирующих элементов (Mg, Si и др.) не позволяют однозначно говорить об их формировании

после воздействия. С уменьшением расстояния до катода относительная интенсивность оксидных фаз уменьшается, что говорит об уменьшении объемной доли этих кристаллических фаз в анализируемом слое. Такое поведение коррелирует с изменение толщины более плотного поверхностного оксидного слоя и позволяет предположить, что он формируется из расплава в условиях сверхбыстрого охлаждения. На этапе охлаждения в этом слое происходит ряд полиморфных превращений и наиболее стабильной оказывается низкотемпературная фаза γ-Al_2O_3. Структура слоя АОА, полученная в результате воздействия КПП, может быть представлена в виде следующей последовательности слоев:

- поверхностный слой, состоящий преимущественно из γ-Al_2O_3, а также содержащий высокотемпературные фазы оксида алюминия;
- растрескавшийся в результате действия термоупругих напряжений слой АОА;
- слой АОА с исходной микро- и макроструктурой, не подверженной термическому воздействию.

Заключение

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков на слой анодного оксида алюминия, электрохимически выращенный на поверхности алюминиевого сплава, сопровождается формированием развитого рельефа поверхности и появлением микротрещин. Растрескивание поверхностного слоя оксида, обусловленное действием термоупругих напряжений, ведет, в конечном счете, к уменьшению толщины слоя АОА. Кроме того, при воздействии обнаружено формирование более плотного, по сравнению с плотностью АОА, поверхностного слоя, толщина которого зависит от энергии, поглощенной поверхностью. Структурно-фазовое состояние данного слоя определяется кристаллизацией из расплава в условиях сверхбыстрого охлаждения. Анализ фазового состава показал, что в результате плавления и последующей кристаллизации в этом слое происходит переход из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое, наиболее устойчивой в таких условиях является низкотемпературная фаза γ-Al_2O_3.

Библиографические ссылки

1. Gandman M., Ridgway M., Gronsky R. and Glaeser A.M. Microstructural evolution in Pt-implanted polycrystalline Al_2O_3. *Acta Materialia* 2015; 83: 169-179.
2. Salvadori M.C., Teixeira F.S., Sgubin L.G., Cattani M., Brown I.G. Electrical conductivity of gold-implanted alumina nanocomposite. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2013; 310: 32-36.
3. 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.
4. Sacco L., Florea I., Châtelet M., Cojocaru C.-S. Investigation of porous anodic alumina templates formed by anodization of single-crystal aluminum substrates. *Thin Solid Films* 2018; 660: 213-220.
5. Qu M., Kong F., Yan S., Uglov V.V., Xue J., Wang Y. Damages on pure tungsten irradiated by compression plasma flows. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2019; 444: 33-37.
6. Cherenda N.N., Smilgin A.A., Uglov V.V., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M., Remnev G.E. Cleaning of steel surface from scale by compression plasma flows. *Surface & Coatings Technology* 2014; 255: 79–83.
7. Ghyngazov S., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2018; 434: 120–123.
8. В.В. Сторож, Г.Я. Якимов, И.В. Горелик, Н.Г. Лабинская. Исследование полиморфных превращений в оксиде алюминия. *Журнал технической физики* 1996; 66(9): 86-97.

References

1. Gandman M., Ridgway M., Gronsky R. and Glaeser A.M. Microstructural evolution in Pt-implanted polycrystalline Al_2O_3. *Acta Materialia* 2015; 83: 169-179.
2. Salvadori M.C., Teixeira F.S., Sgubin L.G., Cattani M., Brown I.G. Electrical conductivity of gold-implanted alumina nanocomposite. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2013; 310: 32-36.
3. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Astashynski V.M., Kvasov N.T. Modifikaciya materialov kompressionnimi plazmennimi potokami [Modification of materials by compression plasma flows]. Minsk: BSU, 2013. 248 p. (In Russian).
4. Sacco L., Florea I., Châtelet M., Cojocaru C.-S. Investigation of porous anodic alumina templates formed by anodization of single-crystal aluminum substrates. *Thin Solid Films* 2018; 660: 213-220.
5. Qu M., Kong F., Yan S., Uglov V.V., Xue J., Wang Y. Damages on pure tungsten irradiated by compression plasma flows. *Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B* 2019; 444: 33-37.
6. Cherenda N.N., Smilgin A.A., Uglov V.V., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M., Remnev G.E. Cleaning of steel surface from scale by compression plasma flows. *Surface & Coatings Technology* 2014; 255: 79–83.
7. Ghyngazov S., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2018; 434: 120–123.
8. Storozh V.V., Yakimov G.Ya., Gorelik I.V., Labinskaya N.G. Issledovanie polimorfnih prevraschenii v okside aluminiya [Investigation of polymorphic transformations in alumina]. *Jurnal tehnicheskoi fiziki* 1996; 66(9): 86-97. (In Russian)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МГНОВЕННЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ Li НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Li

И.А. Бушкевич[1)], В.Г. Шепелевич[1)], E. Wendler[2)], И.И. Ташлыкова-Бушкевич[3)], Н.В. Адинцов[3)], М.В. Кочерга[3)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, uyluana@gmail.com, shepelevich@bsu.by*

[2)]*Университет им. Ф. Шиллера, Max-Wien-Platz 1, 07743 Йена, Германия, elke.wendler@uni-jena.de*

[3)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, iya.itb@bsuir.by, nickolai.adintsov@gmail.com, kochierga2001@mail.ru*

Работа посвящена исследованию распределения лития по глубине быстрозатвердевших (БЗ) фольг авиационного алюминиевого сплава 1421, а также изучению влияния лития на структурно-фазовое состояние образцов при высокотемпературном отжиге с помощью метода мгновенных ядерных реакций, рентгеноструктурного анализа, а также метода измерения микротвердости материала. Установлено, что концентрация лития, входящего в состав оксида Li_2O_2, на контактирующей при кристаллизации с подложкой поверхности образцов возрастает в 4.2 раза и достигает 38.0 ат. % после отжига при 380°C в течение 1 ч. Обнаруженный эффект упрочнения БЗ фольг при повышении температуры изотермического отжига до 400°C объясняется выделением Li-содержащих метастабильных фаз S_1 (Al_2LiMg) и X ($Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$).

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация; сплав Al-Mg-Li-Zr-Sc; фазовый состав; микротвердость; метод мгновенных ядерных реакций.

NUCLEAR REACTION ANALYSIS IN STUDYING THE Li EFFECT ON STRUCTURE-PHASE STATE OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Mg-Li SYSTEM ALLOY

Iuliana Bushkevich[1)], Vasiliy Shepelevich[1)], Elke Wendler[2)], Iya Tashlykova-Bushkevich[3)], Mikalai Adzintsou[3)], Marharyta Kacharha[3)]

[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave, 220030 Minsk, Belarus, uyluana@gmail.com, shepelevich@bsu.by*

[2)]*Friedrich Schiller University Jena, 1 Max-Wien-Platz, 07743 Jena, Germany, elke.wendler@uni-jena.de*

[3)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by, nickolai.adintsov@gmail.com, kochierga2001@mail.ru*

This work presents an investigation of lithium distribution through the foil depth of rapidly solidified foils of aviation aluminium alloy 1421, as well as lithium effect on structure-phase state of samples at high-temperature annealing by means of nuclear reaction analysis, X-ray structure analysis and Vickers microhardness test method. In performed experiments, the $^7Li(p, \alpha)^4He$ reaction was applied for the measurement of lithium in the Al matrix. The nuclear reaction analysis accompanied by SIMNRA simulation was shown is favourable to investigate the lithium behaviour in foils up to the maximum observable depth of 22 μm. It was found that at the sample surface which is in contact with the substrate during its solidification the concentration of lithium as a component of Li_2O_2 oxide is increased in 4.2 times and reaches 38.0 at. % after annealing at 380°C during 1 h. While the oxide film of the as-cast foil surface mainly consists of Li_2O_2, MgO and Al_2O_3, the high-temperature annealing results in pronounced oxidation of the foil surface as well as decomposition of supersaturated solid solution with formation of Li-containing phases. The revealed effect of hardening of rapidly solidified foils at increasing temperature of the isothermal annealing up to 400°C after 20 min exposure is explained by the precipitation of Li-containing metastable S_1 (Al_2LiMg) and X ($Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$) phases.

Keywords: rapid solidification; Al-Mg-Li-Zr-Sc alloy; phase composition; microhardness; nuclear reaction analysis.

Введение

Методы высокоскоростной кристаллизации позволяют получить алюминиевые сплавы, структура и эксплуатационные свойства которых имеют ряд преимуществ по сравнению со сплавами, синтезированными в условиях традиционного литья. Интерес представляют сплавы системы Al-Mg-Li, которые находят широкое применение в авиации благодаря своим механическим и коррозионным характеристикам, в частности сплав 1421. Литий, входящий в состав данного сплава и являющийся очень легким элементом, повышает прочность и модуль упругости материала при снижении его плотности [1, 2]. Ранее нами был установлен рост микротвердости при термической обработке БЗ сплава 1421 в интервале температур, удовлетворяющих условиям эксплуатации материала [3]. В данной работе исследовано перераспределение лития по глубине БЗ образцов при термической обработке и его влияние на структурно-фазовое состояние фольг сплава 1421 при повышенных температурах отжига. С этой целью были использованы метод мгновенных ядерных реакций (МЯР),

рентгеноструктурный анализ, а также изучено изменение микротвердости образцов при изотермическом отжиге.

Методика эксперимента

Фольги алюминиевого 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. Скорость охлаждения расплава при получении фольг толщиной 60-100 мкм была не ниже 10^6 К/с [4].

Методом МЯР была исследована исходная фольга и фольга, отожженная при температуре 380°C в течение 1 ч. Содержание Li методом мгновенных ядерных реакций МЯР измеряли для стороны фольг, контактирующей при кристаллизации с медным цилиндром. Измерение спектров МЯР протонов энергии 1,4 МэВ с использованием реакции ^{7}Li(p, α)^{4}He проводили на ускорителе-тандентроне (3 МэВ) JULIA (Jena University Laboratory for Ion Acceleration) с разрешением детектора 15 кэВ. Угол обратного рассеяния θ=170°. Для определения концентрации Li использовался эталонный образец из ниобата лития ($LiNbO_3$), содержащего 20.0 ат. % Li [5], спектр МЯР для которого был получен при той же геометрии и условиях, что и в настоящих экспериментах. Глубина анализа методом МЯР для фольг сплава 1421 составила около 22 мкм. Компьютерное моделирование спектров МЯР было выполнено программой SIMNRA. Погрешность определения концентрации Li составляла 5-11%. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu_α излучения для исходных фольг и образцов, отожженных при температуре 400°C с временем выдержки 20 мин. Микротвёрдость H_μ по Виккерсу измерялась с помощью прибора MVD 402 Wolpert Wilson Instruments с использованием нагрузки 50 г и временем выдержки 30 сек. Изотермический отжиг фольг проводился при температуре 400°C в течение 110 мин. Погрешность измерения микротвёрдости не превышала 4 %.

Результаты и их обсуждение

Получено, что литий в свежезакаленных фольгах сплава 1421 распределен равномерно (до глубины 22 мкм) и его средняя измеренная концентрация в изучаемом объеме составляет 9.0 ат. %, что в 16 раз превышает расчетную концентрацию Li в сплаве (рис. 1). Значительное изменение формы спектра МЯР после отжига при температуре 380°C указывает на перераспределение лития по глубине отожженных фольг. Обнаружено, что в тонком приповерхностном слое толщиной 0.1 мкм концентрация Li составляет 38.0 ат. %. Затем содержание лития снижается до 5.0 ат. % на глубине 4.0 мкм. В слое от 4.0 мкм до 22.0 мкм измеренная концентрация лития в среднем составила 6.0 ат. %.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что на поверхности свежезакаленных образцов присутствует оксид Li_2O_2. При термической обработке с ростом температуры отжига интенсивность регистрируемых сигналов растет, что указывает на увеличение доли оксида (рис. 2).

Исследование зависимости H_μ образцов алюминиевого сплава 1421 от температуры отжига демонстрирует эффект упрочнения фольг сплава при отжиге с температурой 400°C (рис. 3). Величина H_μ достигает в среднем 1.2 ГПа, что на 33% выше микротвердости исходной фольги. Установленное ранее плато на кривой зависимости H_μ от температуры изохронного отжига в интервале 340-400°C [3] согласуется с полученными результатами.

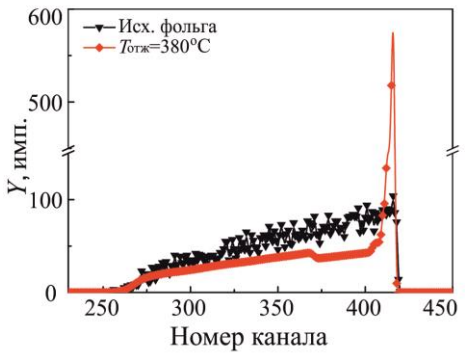


Рис. 1. Спектры МЯР протонов энергии 1,4 МэВ для свежезакаленной и отожженной при 380°C фольги сплава 1421

Fig. 1. NRA-spectra measured with 1.4 MeV protons for as-cast and annealed at 380°C foils of alloy 1421

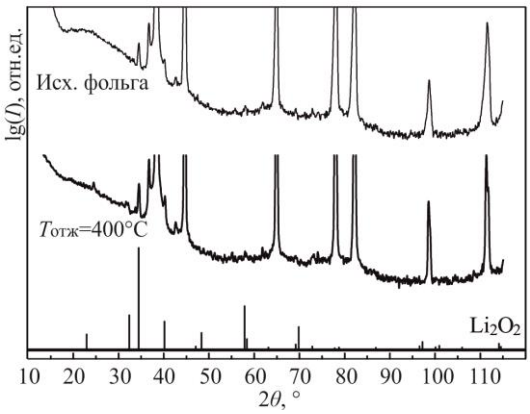


Рис. 2. Дифрактограммы свежезакаленной и отожженной при 400°C фольг сплава 1421

Fig. 2. Difraction patterns of as-cast and annealed at 400°C foils of alloy 1421

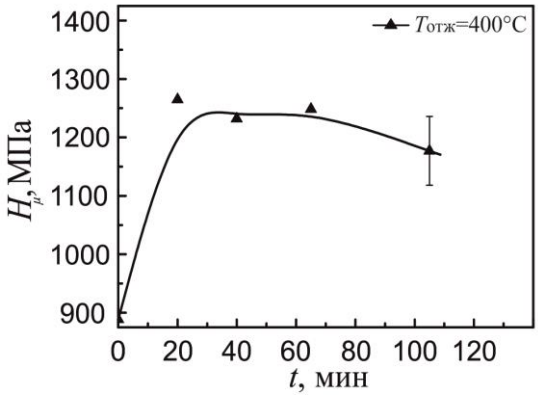


Рис. 3. Зависимость микротвердости фольг сплава 1421 от продолжительности изотермического отжига при 400°C

Fig. 3. Microhardness of foils of alloy 1421 as a function isothermal annealing time at 400°C

Методы сверхбыстрой закалки из жидкой фазы используются для производства материалов с характеристиками, лежащими вне области свойств, обычно наблюдаемых для сплавов, полученных традиционными способами литья. В результате высокоскоростной кристаллизации в сплаве 1421 формируется структура, состоящая из пересыщенного *α*-твердого раствора с незначительным количеством первичных частиц фазы Al_3Zr и *γ*-фазы (Al_3Mg_4). На поверхности фольг присутствуют оксиды MgO, Li_2O_2 и Al_2O_3. Необходимо отметить, что, изучая литийсодержащие фазы с помощью рентгеноструктурного анализа, кроме присутствия оксида Li в отожженных в интервале температур 350-400°С фольгах установлено наличие фазы S_1 (Al_2LiMg). Дополнительные исследования методом РЭМ позволили также обнаружить Li-содержащую фазу *X* переменного состава [3]. Согласно литературным данным [6, 7] она соответствует фазе $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$. Ее присутствие в указанном интервале температур отжига указывает на то, что она, как и фаза S_1, является упрочняющей. Дисперсные частицы данных упрочняющих фаз обуславливают рост микротвердости фольг с увеличением температуры отжига до 400°С.

Установленные закономерности перераспределения Li в результате отжига в БЗ сплаве 1421 можно объяснить диффузией Li из объема фольг к поверхности при отжиге, где он, являясь активным легкоокисляемым элементом, вступает в реакцию с кислородом, образуя оксид Li_2O_2. Данное предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. В аналогичных сплавах, полученных традиционным способом плавки и литья, наоборот сообщается об обеднении тонкого приповерхностного слоя литием вследствие окисления поверхности при нагреве под закалку [8].

Обнаруженный нами эффект многократного повышения содержания Li на поверхности отожженных фольг (в 6.3 раз) по сравнению с его концентрацией на максимально детектируемой глубине указывает на необходимость продолжения исследования физических процессов, протекающих при высокоскоростной кристаллизации в сплаве 1421, а также в процессе термической обработки БЗ сплава 1421 системы Al-Mg-Li.

Заключение

Исследовано влияние Li на структурно-фазовое состояние БЗ сплава 1421, подвергнутого термической обработке. Показано, что применение метода МЯР позволяет установить с помощью ядерной реакции $^7Li(p, \alpha)^4He$ характер распределения лития по глубине в поверхностном слое толщиной до 22 мкм. Обнаружена диффузия лития к поверхности фольг при отжиге с температурой 380°С: различие концентрации Li на поверхности и на максимально детектируемой глубине составляет 6,3 раз. Установлен рост микротвердости фольг за счет выделений упрочняющих фаз *X* и S_1, содержащих Li, при изотермическом отжиге при температуре 400°С.

Библиографические ссылки

1. Филиппов М.А., Бараз В.Р., Гервасьев М.А., Розенбаум М.М. Методология выбора металлических сплавов и упрочняющих технологий в машиностроении. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та; 2013. 232 с.
2. Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V., Alumnium–Lithium Alloys, Process Metallurgy, Physical Metallurgy, and Welding. Boca Raton, FL: CRS Press/Taylor & Francis Group; 2017. 308 p.
3. Шепелевич В.Г., Бушкевич И.А., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И. Изменение структуры и микротвердости быстрозатвердевших фольг алюминиевого сплава 1421 при отжиге. *Поверхность. Рентен., синхротр. и нейтр. исслед.* 2019; 13(6): 101-108.
4. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния. Москва: Металлургия; 1982. 168 с.
5. Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E. Investigation of Li/Nb-sublattices in ion implanted $LiNbO_3$ by RBS and NRA in channelling configuration. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2017; 409: 126-132.
6. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. Achieving high strain rate superplasticity in an Al-Li-Mg alloy through equal channel angular extrusion. Materials Science and Technology. 2005; 21(4): 408-418.
7. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing // Scripta Mater. 2003; 49: 467-472.
8. Фридляндер И.Н., Сандлер В.С., Никольская Т.И. Особенности структуры и свойства алюминиевого сплава 1420. *Металловедение и термическая обработка металлов* 1983; (7): 20-21.

References

1. Filippov M.A., Baraz V.R., Gervas'ev M. A., Rozenbaum M. M. Metodologija vybora metallicheskih splavov i uprochnjajushhih tehnologij v mashinostroenii [Methodology of the choice of metal alloys and the strengthening technologies in mechanical engineering]. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta; 2013; 232 p. (In Russian).
2. Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V., Alumnium–Lithium Alloys, Process Metallurgy, Physical Metallurgy, and Welding. Boca Raton, FL: CRS Press/Taylor & Francis Group; 2017. 308 p.
3. Shepelevich V. G., Bushkevich I. A., Vendler E., Tashlykova-Bushkevich I.I. Izmenenie struktury i mikrotverdosti bystrozatverdevshih fol'g aljuminievogo splava 1421 pri otzhige [Changes in the structure and microhardness of rapidly solidified foils of aluminum alloy 1421 during their annealing]. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique. 2019;13(6):101-108. (In Russian).
4. Miroshnichenko, I.S. Zakalka iz zhidkogo sostojanija [Quenching from liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. (In Russian).
5. Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E. Investigation of Li/Nb-sublattices in ion implanted $LiNbO_3$ by RBS and NRA in channelling configuration. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2017; 409: 126-132.
6. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. Achieving high strain rate superplasticity in an Al-Li-Mg alloy through equal channel angular extrusion. Materials Science and Technology. 2005; 21(4): 408-418.
7. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing // Scripta Mater. 2003; 49: 467-472.
8. Fridlyander I.N., Sandler V.S., Nikol'skaya T.I. Osobennosti struktury i svojstva aljuminievogo splava 1420 [Features of structure and properties of aluminium alloy 1420]. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov 1983;(7):20-21. (In Russian).

МЕТОД КОНТРОЛЯ ТОКА ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ В ЛАЗЕРНОПЛАЗМЕННОМ ИСТОЧНИКЕ НАНЕСЕНИЯ НАНОПЛЕНОК

В.К. Гончаров, А.А. Пехота, М.В. Пузырев
Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, puzyrev.bsu.by

В лазерноплазменном источнике экспериментально получены ионные потоки, в которых регулируются как энергия ионов, так и плотность ионного потока. Рассмотрены режимы травления и нанесения покрытий на подложку ионными потоками. Предложен метод контроля параметров первичного ионного потока, падающего на подложку, и параметров вторичного ионного потока с подложки.

Ключевые слова: лазерная плазма; ионные пучки; эмиссия ионов*.*

CONTROL METHOD OF THE PRIMARY AND SECONDARY IONS CURRENT FROM THE SUBSTRATE IN THE LASER PLASMA SOURCE OF A DEPOSITION NANOFILMS

V.K. Goncharov, A.A. Pehota, M.V. Puzyrev
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, puzyrev@bsu.by

Ion fluxes experimentally are obtained in a laser-plasma source. The ion energy and the ion density are controlled in this flux. The regime of etching and deposition on the substrate by fluxes streams are considered. A method is proposed for controlling the parameters of the primary ion flux, which is fed to the substrate, and the parameters of the secondary ion flux from the substrate.

Keywords: laser plasma; ion beams; ion emission*.*

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^{3+} лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны λ = 1064 нм и длительностью импульса на полувысоте τ = 20 нс. Мишень была изготовлена из технически чистого серебра и устанавливалась под углом 45° к оси лазерного луча. Эксперименты проводились в вакууме при давлении остаточных газов ~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. Контроль временных характеристик проводился с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B.

Результаты и их обсуждение

Лазерно-плазменный источник представляет собой лазерную мишень и подложку, между которыми располагалась сетка. При подаче отрицательного напряжения на сетку по отношению к мишени из лазерной плазмы после сетки формируется поток ионов. Энергия ионов регулируется положительным потенциалом на подложке по отношению к сетке. Сетка была заземлена (рис. 1).

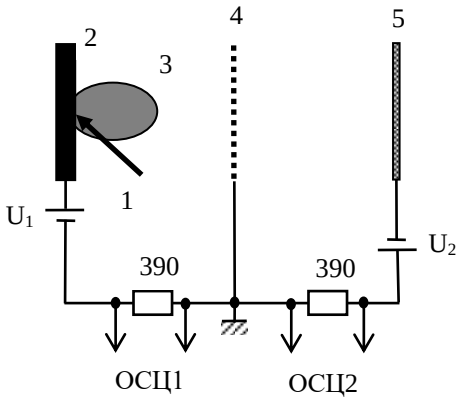


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – лазерное излучение; 2 – мишень; 3 – эрозионный факел; 4 – сетка; 5 – подложка

Fig. 1. The scheme of the experiment: 1 – laser radiation; 2 – target; 3 – erosion flump; 4 – grid; 5 – substrate

Для различных энергий лазерного излучения были экспериментально получены импульсы тока ионов на подложку (рис. 2). Из этих кривых можно получить скорость ионов, приходящих на подложку в различные времена и тем самым найти распределение ионов по скоростям во времени.

Учитывая, что $I = q_0 N v$, где I – ток ионов на подложку; q_0 – заряд электрона; N – число ионов; v – скорость ионов, из соотношения $N = I/q_0 v$ можно получить распределение количества ионов во времени.

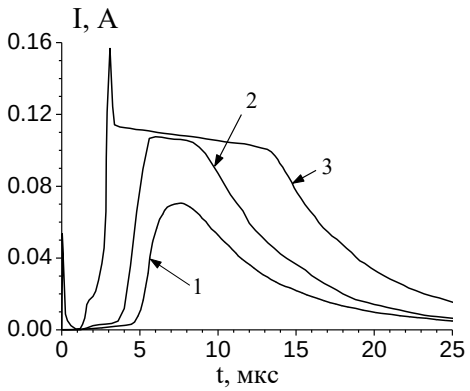


Рис. 2. Общий ток в цепи сетка-подложка: при потенциалах сетка-мишень 20 В и сетка-подложка 50 В при различных плотностях мощности воздействующего лазерного излучении: 1 – $8.9\cdot10^8$ Вт/см^2; 2 – $1.0\cdot10^9$ Вт/см^2; 3 – $1.8\cdot10^9$ Вт/см^2

Fig. 2. Total current in the grid-substrate circuit: at potentials the target grid of 20 V and the grid-substrate of 50 V at various intensity of the laser radiation: 1 – $8.9\cdot10^8$ W/cm^2; 2 – $1.0\cdot10^9$ W/cm^2; 3 – $1.8\cdot10^9$ W/cm^2

На рисунке 3 представлены такие кривые, полученные на основе результатов рисунка 2(1).

При минимальных токах и энергиях ионов в наших экспериментах можно теоретически вычислить число вторичных ионов, выбитых из подложки в режиме первичного выбивания [1]. В этом случае:

$$Y \approx \frac{3}{4\pi^2}\alpha\frac{\gamma E}{U_0}$$

где Y – коэффициент распыления, определяемый как отношение числа вторичных ионов к первичным ($N_{вт}/N_0$);

α - коэффициент, зависящий от соотношения M_2/M_1,

E – энергия падающего иона (M_1);

U_0 – поверхностный потенциальный барьер;

$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$.

Таким образом:

$$Y \approx \frac{3}{4\pi^2}\alpha\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\frac{E}{U_0}$$

где α были взяты из [2], а для кремния U_0 = 7.8 эВ взяты из [3].

Учитывая, что $Y = \frac{N_{вт}}{N_0}$ и определенное из эксперимента N_0 (рис. 2 (кривая 2)) было получено распределение числа вторичных ионов во времени при воздействии ионного потока серебра на кремниевую подложку КДБ 0.3 в условиях рисунка 2 (кривая 1).

Кроме теоретического предлагается другой метод контроля потока вторичных ионов. Кривая тока первичных ионов отображалась по форме рис. 2 с помощью функции:

$$y = y_0 + A\cdot\left(1-e^{-\frac{x-x_0}{t_1}}\right)^p e^{-\frac{x-x_0}{t_2}}$$

под названием Пульс (Pulse) из библиотеки исходных базовых функций (Origin Basic Functions) программы OriginPro 8.5,

где y_0 – смещение графика по оси Y,

x_0 – центр (смещение по оси X),

A – амплитуда, p – интенсивность,

t_1 и t_2 – коэффициенты ширины переднего и заднего фронта функции.

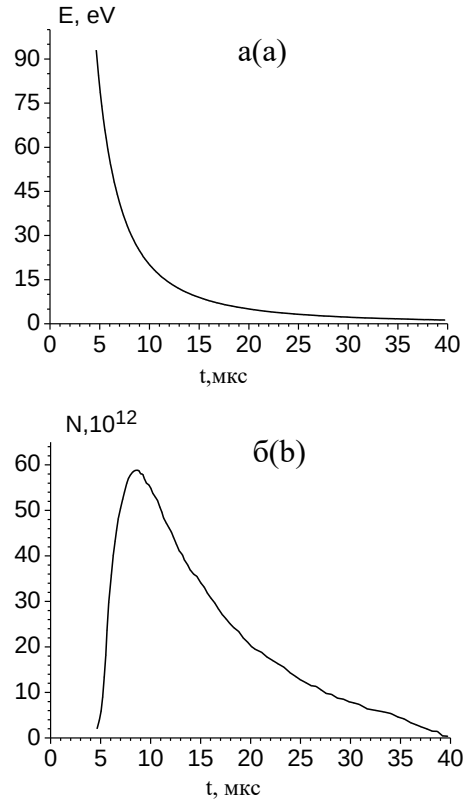


Рис. 3. Распределение энергии (а) и концентрации (б) ионов, падающих на подложку

Fig. 3. Energy distribution (a) and concentration (b) of ions incident on the substrate

На рис. 4 представлены результаты эксперимента и теоретических расчетов, которые подтверждают справедливость предложенного нами полуэмпирического метода контроля первичного и вторичного ионных потоков при плотности мощности воздействующего на мишень лазерного излучения 10^9 Вт/см^2 (рис. 4, а). На этом рисунке представлены кривые распределений падающих на мишень ионов во времени при потенциалах сетка-мишень 20 В, сетка-подложка 50 В, плотности мощности 10^9Вт/см^2: 1 – определенное из эксперимента; 2 – определенное с учетом вторичной эмиссии по теории первичного выбивания; 3 – определенное с учетом вторичной эмиссии по нашей методике. А при увеличении плотности до $1.8\cdot10^9$ Вт/см^2 происходит рост ионизации в эрозионном лазерном факеле, увеличение кинетической энергии ионов, падающих на подложку и увеличение плотности ионного потока (рис. 4, б), на котором представлены токи подложки при потенциалах сетка-мишень 20 В, сетка-подложка 50 В, плотности мощности лазерного излучения $1.8\cdot10^9$ Вт/см^2: 1 – ток ионов, зарегистрированный в эксперименте; 2 – ток ионов, па-

дающих на мишень с учетом поправки по нашему методу; 3 – ток ионов с поверхности подложки.

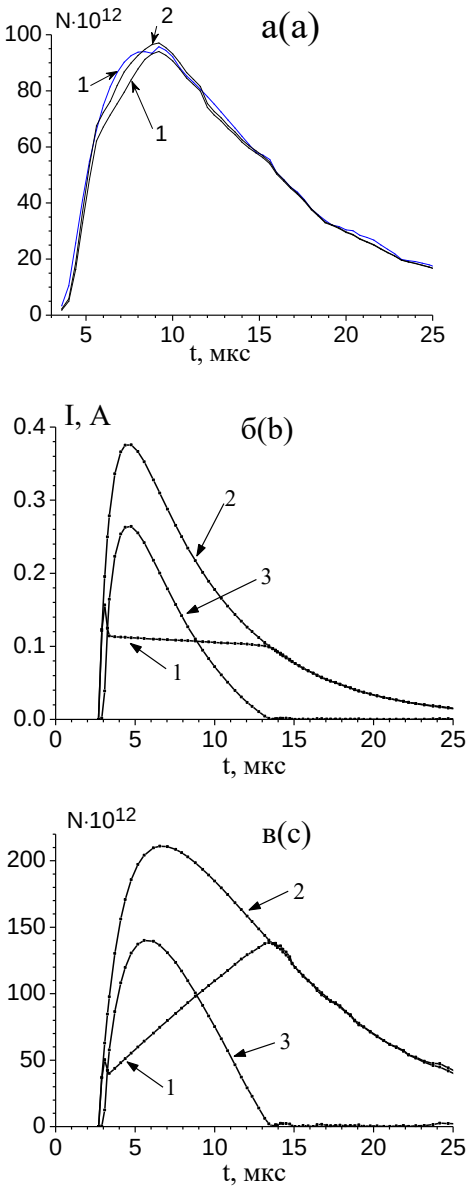


Рис. 4. Токи и распределение частиц у подложки

Fig. 4. The currents and the distribution of particles at the substrate

При этом, как показано на рис. 4, в, восстановление формы распределения ионов во времени и их тока с точки зрения теории первичного выбивания не соответствует реальному распределению и току ионов, падающих на поверхность мишени, так как в реальности временная форма плазменного факела представляет собой несимметричный колокол. На рисунке 4, в представлены кривые распределений ионов у поверхности подложки при потенциале сетка-мишень 20 В, сетка-подложка 50 В, плотности мощности лазерного излучения $1.8 \cdot 10^9$ Вт/см^2: 1 – экспериментально измерено с учетом вторичной эмиссии по теории первичного выбивания; 2 – распределение ионов, падающих на подложку с учетом поправки вторичной эмиссии по нашему методу; 3 – распределение ионов вторичной эмиссии, определенную по нашему методу. Предложенная нами методика позволяет получить более достоверные результаты по восстановлению формы первичного ионного потока, а также и форму вторичного ионного потока.

Заключение

В работе изучены режимы лазерно-плазменного источника напыления нанопленок при различных плотностях мощности воздействующего лазерного излучения. Определены режимы без вторичной ионной эмиссии и с эмиссией с подложки вторичных ионов. При этом обратный ток вторичных ионов искажает экспериментально измеряемой ток первичных ионов, падающих на подложку.

Предложен метод восстановления реального ионного потока, падающего на мишень.

Предложен метод контроля потока вторичных ионов, который эффективен даже в условиях больших коэффициентов травления.

Библиографические ссылки

1. Зигмунд П. Распыление ионной бомбардировкой. Сб. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, под. ред. Р. Бериша. Москва: Мир; 1984. 75 с.
2. Зигмунд П. Распыление ионной бомбардировкой. Сб. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, под. ред. Р. Бериша. Москва: Мир; 1984. 55 с.
3. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УП «Технопринт»; 2001. 176 с.

References

1. Zigmund P. Sputtering ion bombardment. Comp. «Sputtering of solids by ion bombardment» edited by R. Berisha. Moscow: Mir; 1984. 75 s. (In Russian).
2. Zigmund P. Sputtering ion bombardment. Comp. «Sputtering of solids by ion bombardment» edited by R. Berisha. Moscow: Mir; 1984. 55 s. (In Russian).
3. Komarov F.F., Komarov A.F. Physical processes during ion implantation in solids. Minsk. UP «Tekhnoprint»; 2001. 176 s. (In Russian).

РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ НАНОПОКРЫТИЙ В ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОМ ИСТОЧНИКЕ.

В.К. Гончаров[1)], Д.Р. Исмаилов[1)], А.А. Пехота[1)], М.В. Пузырев[1)], В.Ю. Ступакевич[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, puzyrev.bsu.by*
[2)]*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,*
ул. Ожешко 22, 230023 *Гродно, Беларусь, tv_sad@grsu.by*

Из лазерной плазмы получены ионные потоки. Регулируя плотность ионного потока изменением плотности мощности лазерного излучения и энергию ионов изменением электрического поля, можно получить при различных режимах взаимодействия ионного потока с подложкой травление, создание псевдодиффузионного слоя и напыления покрытий с различной скоростью.

Все эти процессы можно проводить последовательно без разгерметизации вакуумной камеры. Такие режимы позволят получить стерильные высокоадгезионные покрытия.

***Ключевые слова**:* лазерная плазма; ионные потоки; напыление пленок.

THE REGIMES OF PROCESSING AND DEPOSITION NANOFILMMS IN THE LASER-PLASMA SOURCE

V.K. Goncharov[1)], D.R. Ismailov[1)], A.A. Pehota[1)], M.V. Puzyrev[1)], V.U. Stupakevich[2)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, puzyrev@bsu.by*
[2)]*Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko Str, 220023 Grodno, Belarus*

Ionic fluxes have been produced from laser plasma. We can control ionic fluxes density using a different of the laser radiation intensity and ions energy using electric field. It allows to producing using at various regimes of the interaction of an ionic flux with a substrate: etching, creation of a pseudo-diffusive layer and deposition of films with various speed.

All these processes can be carried out consistently without depressurization of the vacuum chamber. Such regimes will allow producing sterile high-adhesive coverings.

Keywords: laser plasma; ionic fluxes; films deposition.

Введение

Лазерный метод нанесения нанопокрытий обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Это, прежде всего стерильность метода и возможность получать плазму из любого вещества в любом агрегатном состоянии. Однако, как правило, это можно реализовать только в вакууме.

Экспериментальное оборудование

Для воздействия на мишень был использован YAG:Nd^{3+} лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны λ = 1064 нм и длительностью импульса на полувысоте τ = 20нс. Мишень была изготовлена из технически чистого серебра и устанавливалась под углом 45° к оси лазерного луча. Эксперименты проводились в вакууме при давлении остаточных газов ~ 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. Контроль временных характеристик проводился с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B. Общая схема экспериментов представлена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Исследования динамики эрозионного лазерного факела в вакууме показали, что в процессе разлета лазерной плазмы в вакууме формируется двойной электрический слой. Впереди движутся более быстрые электроны, а за ними ионы [1].

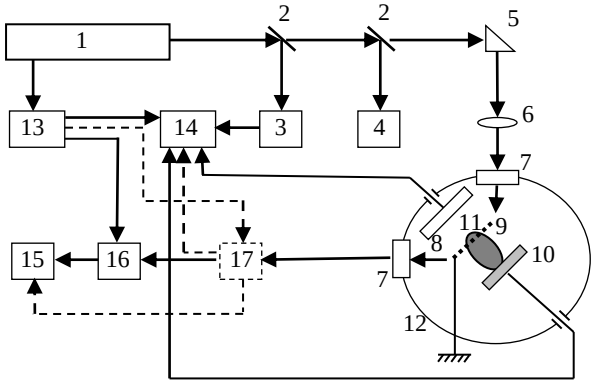


Рис. 1. Схема установки: 1 – лазер; 2 – светоделительные пластины; 3 – фотодиод; 4 – измеритель энергии; 5 – призма полного внутреннего отражения; 6 – линза; 7 – окна; 8 – подложка; 9 – сетка; 10 – мишень; 11 – плазменный факел; 12 – вакуумная камера; 13 – блок синхронизации; 14 – осциллограф; 15 – ЭВМ; 16 – фотокамера на основе ПЗС; 17 – спектрометр. В различных экспериментах работал блок 16 или блок 17

Fig. 1. Installation scheme: 1 - laser; 2 - beam splitting plates; 3 - photodiode; 4 - energy meter; 5 - prism of total internal reflection; 6 - lens; 7 - windows; 8 - substrate; 9 - grid; 10 - target; 11 - plasma plume; 12 - vacuum chamber; 13 - synchronization unit; 14 - oscilloscope; 15 - computers; 16 - CCD camera; 17 - spectrometer. In various experiments, the block 16 or block 17 have been used

Авторами было предложено поместить между лазерной мишенью и подложкой сетку, подавая на сетку по отношению к мишени отрицательный потенциал. В этом случае удалось получить поток заряженных частиц на подложку, состоящих преимущественно из ионов [2].

При таких условиях регулировка энергии ионов, поступающих на подложку, происходит достаточно простым изменением потенциала в пространстве сетка – подложка. В этом случае появляется возможность нанесения нанопокрытий с различной скоростью нанесения в зависимости от скорости ионов и плотности ионного потока.

Были проделаны эксперименты для мишени из серебра и подложки из кремния КДБ 0.3 для различных потенциалов в промежутке сетка – подложка при различных плотностях мощности, воздействующего на мишень лазерного излучения. При этом потенциал в промежутке мишень – сетка подбирался таким, чтобы после сетки поток заряженных частиц состоял преимущественно из ионов.

Результаты таких экспериментов представлены на рисунке 2. При меньшей плотности мощности лазерного излучения кривая ионов тока в промежутке сетка – подложка представляет собой несимметричный колокол (рис. 2, а). При увеличении плотности мощности лазерного излучения увеличивается температура в эрозионной лазерной плазме и, как следствие, растет ионизация, а, значит, и ионный ток в промежутке сетка – подложка. При этом наблюдается заметная вторичная эмиссия ионов. За счет этого обратного тока ионов происходит ограничение вершины импульса ионного тока в цепи сетка – подложка (рис. 1, б).

При дальнейшем увеличении плотности мощности лазерного излучения происходит еще большее ограничение вершины импульса ионного тока (рис. 2, в). Острый пик на переднем фронте импульса тока можно объяснить обратным током электронов в цепи сетка – подложка.

На рисунке 3, а, б, в представлены кривые тока в промежутке сетка – подложка при плотности мощности воздействующего лазерного излучения $1.8 \cdot 10^9$ Вт/см^2, но при различных отрицательных потенциалах на подложке по отношению к сетке. Из рисунка видно, что с увеличением потенциала на подложке происходит изменение формы импульса ионного тока в цепи сетка – подложка с более длительного ограничения импульса тока при меньших потенциалах до менее длительного ограничения вплоть до полного исчезновения.

Результаты экспериментов, представленных на рисунке 3, можно объяснить следующим образом. При кинетических энергиях ионов, зависящих от плазмодинамических характеристик эрозионного лазерного факела и электрического потенциала в промежутке сетка – подложка, в режиме, изображенном на рисунке 2, а, ионы в основном осаждаются на поверхность подложки и только незначительная часть вызывает вторичную эмиссию. При увеличении плотности ионов (ионного тока) вторичная эмиссия сказывается значительнее (рис. 2, б, в).

На рисунке 3 представлены результаты экспериментов при постоянной плотности мощности лазерного излучения, воздействующего на мишень,

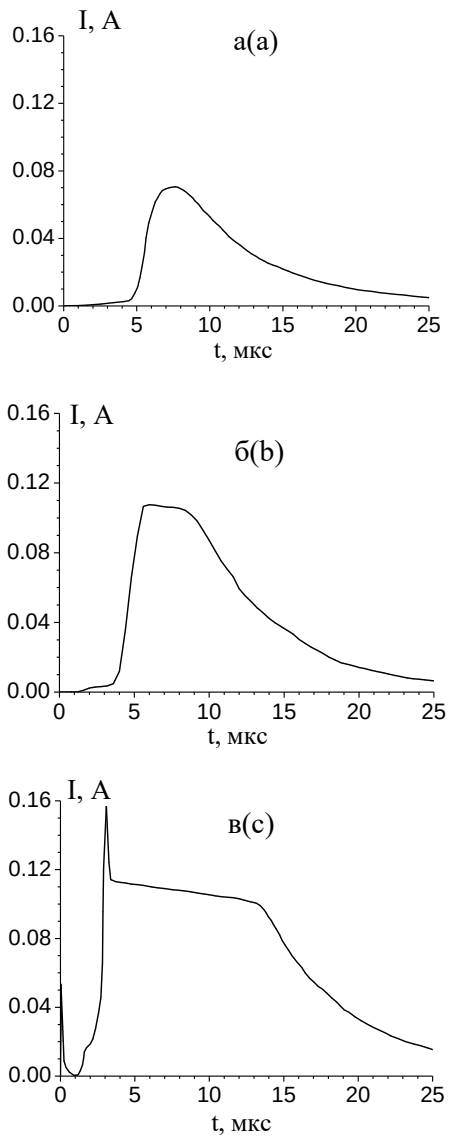


Рис. 2. Кривые тока в цепи сетка – подложка в зависимости от плотности мощности излучения: а – $8.9 \cdot 10^8$ Вт/см^2; б – 10^9 Вт/см^2; в – $1.8 \cdot 10^9$ Вт/см^2

Fig. 2. Curves of current in the grid – substrate circuit depending on the intensity laser radiation: a – $8.9 \cdot 10^8$ W/cm^2; b – 10^9 W/cm^2; c – $1{,}8 \cdot 10^9$ W/cm^2

но кинетическая энергия ионов регулируется потенциалом в пространстве сетка – подложка. Из рисунка видно, что при увеличении отрицательного потенциала на подложке по отношению к сетке ток ионов на подложку увеличивается за счет увеличения скорости ионов. И вместе с этим ограничение импульса тока уменьшается вплоть до полного исчезновения. Это можно объяснить тем, что ионы, приобретая более высокую кинетическую энергию из-за уменьшения сечения взаимодействия, в основном, проникают вглубь мишени (имплантируются), и вторичная эмиссия уменьшается.

Для технологических режимов нанесения нанопокрытий лазерноплазменным методом важно знать, при каких условиях происходит травление поверхности подложки, создание псевдодиффузионного слоя и нанесение материала лазерной

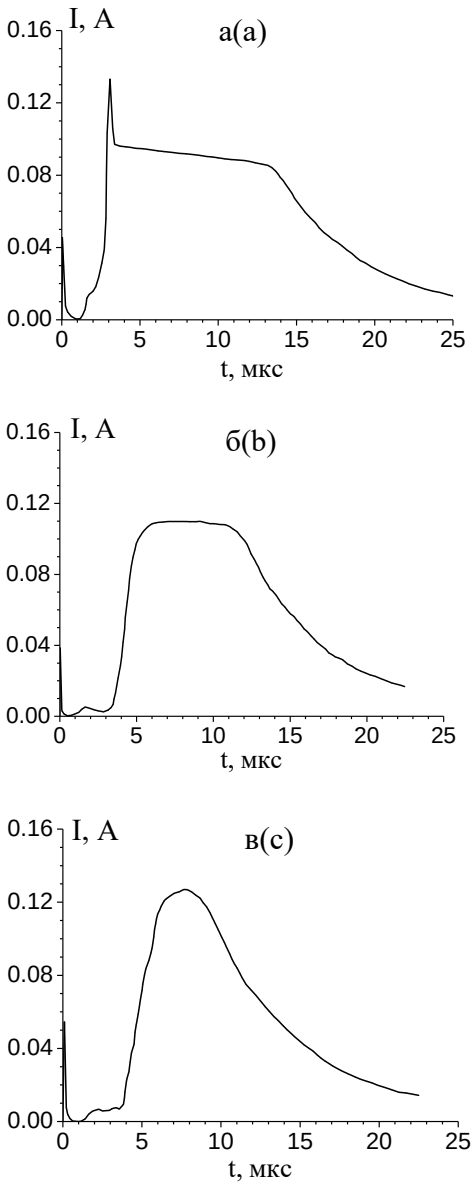


Рис. 3. Общий ток в цепи сетка-подложка при плотности мощности лазерного излучения $1.8 \cdot 10^9$ Вт/см^2 и при потенциале сетка-мишень 30 В, при потенциалах сетка-подложка: а – 30 В; б – 50 В; в – 100 В

Fig. 3. The total current in the grid-substrate circuit at a intensity laser radiation $1.8 \cdot 10^9$ W/cm^2 and at a target-grid potential 30 V at potentials, the grid-substrate: a - 30 V; b – 50 V; c – 100 V

мишени на поверхность подложки. Используя последовательно эти режимы, можно получить высокоадгезионные нанопокрытия.

Заключение

Таким образом, лазерноплазменный источник позволяет предварительно произвести травление поверхности подложки при умеренных потенциалах промежутка сетка – подложка, создать псевдодиффузионный слой, внедряя ионы мишени в приповерхностный слой подложки при высоких потенциалах промежутка сетка – подложка, и нанести пленку из материала лазерной мишени на поверхность подложки при минимальных потенциалах промежутка сетка – подложка.

Все это производится без разгерметизации вакуумной камеры, а за счет создания псевдодиффузионного слоя на поверхности подложки появляется возможность получения стерильных высокоадгезионных покрытий

Библиографические ссылки

1. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Пространственные и временные характеристики эрозионного лазерного факела на графитовой мишени в вакууме. *Вестн. БГУ. Сер.1. Физика. Математика. Информатика.* 2016; (1): 79-83.
2. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Управление потоками заряженных частиц в эрозионной лазерной плазме графитовой мишени в вакууме. *Инженерно-физический журнал* 2018; 91(4):1115-1121.

References

1. Goncharov V.K., Puzyrev M.V., Stupakevich V.Yu. Spatial and temporal characteristics of an erosion laser flames on a graphite target in vacuum. *Vestnik BGU. Ser.1. Fizika. Matematika. Informatika* 2016; (1): 79-83. (In Russian).
2. Goncharov V.K., Puzyrev M.V., Stupakevich V.Yu. Control of the flow of charged particles in an erosion laser plasma of a graphite target in vacuum. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* 2018; 91(4): 1115-1121. (In Russian).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

М.В. Григорьев[1)], И.Г. Дьячкова[2)], А.В. Бузмаков[2)], М. Поволоцкий[3)], В. Кохан[3)], М.В. Чукалина[2), 4)], В.И. Уваров [5)]
[1)]*ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, пр. ак. Осипьяна 6, 142432 Черноголовка, Россия, grigoriev.maxim@gmail.com*
[2)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект 59, 119333 Москва, Россия*
[3)]*Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Большой каретный пер. 19/1, 127051 Москва, Россия*
[4)]*ООО Смарт Энджинс Сервис, пр. 60-летия Октября 9, 117312 Москва, Россия*
[5)] *ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, пр. ак. Осипьяна 8, 142432 Черноголовка, Россия*

В работе представлены результаты исследования пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия методом рентгеновской томографии.

Ключевые слова: пористые среды; рентгеновская микротомография; сегментация изображений; метало-керамические мембраны.

DETERMINATION OF PARAMETERS OF POROUS METAL-CERAMIC-MEMBRANES BASED ON X-RAY LABORATORY MICROTOMOGRAPHY

Maxim Grigoriev[1)], Irina Dyachkova[2)], Axexey Buzmakov[2)], Mikhail Povolotskiy[3)], Vladislav Kohan[3)], Marina Chukalina[2), 4)], Valery Uvarov[5)]
[1)]*Institute for Microelectronics Technology RAS, 6 Academician Ossipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia, grigoriev.maxim@gmail.com*
[2)]*FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, 59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia*
[3)]*Institute for Information Transmission Problems RAS (Kharkevich Institute), 19/1 Bolshoy Karetny Per., 127051 Moscow, Russia*
[4)]*LLC Smart Engines Service, 9 60-letiya Oktyabrya Ave., 117312 Moscow, Russia*
[5)]*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, 8 Academician Ossipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia*

Interest in metal-ceramic membranes used in filtering equipment, due to their stability in chemically and biologically aggressive environments. Their important characteristic is porosity. This is an aggregate characteristic of the size and number of pores. Changing the parameters of the technological process of creating membranes entails a change in their morphological structure, which in turn changes the porosity. The method of x-ray tomography allows you to control the internal local structure of the membrane without its physical destruction. The visualization of the result of the technological process provides an opportunity to evaluate how the change in a particular parameter of the technological process affects the internal structure of the membrane, and thus optimize the creation process. In addition to this, it is possible to calculate the integral parameters of the structure, such as porosity, specific surface area and pore size distribution.

This paper presents the results of a tomographic study of a metal-ceramic membrane obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The tomographic reconstruction was performed by back projection with filtering and correction for the effect of “beam tightening”. Additional mathematical processing (bilateral filtering and binarization by the Otsu method for unbalanced classes) was applied to the result of the reconstruction in order to evaluate the porosity of the studied sample, its specific surface and build the pore size distribution. It should be noted that the methods demonstrated and the results obtained allow us to study the effect of synthesis parameters on the quality of the membranes obtained and consider the X-ray tomography method as a candidate for inclusion in the complex of methods for studying membranes.

Keywords: porous media; x-ray microtomography metal-ceramic membranes; images segmentation.

Введение

В последнее десятилетие активно ведутся работы по созданию и использованию неорганических пористых мембран. Пористые мембраны применяются для разделения молекул и частиц разных размеров. Селективность таких процессов определяется соотношением размера разделяемых частиц и размера пор.

По химическому составу их делят на керамические, стеклянные, графитовые, металлические и композиционные. Керамические мембраны обладают рядом преимуществ, таких как высокая химическая стойкость и термическая стойкость, быстрая окупаемость за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы, возможность получения данных мембран со специальными свойствами, например, каталитическими, или

обладающих повышенной механической прочностью. Еще одно из преимуществ – возможность создания как гидрофобных, так и гидрофильных мембран. Керамические мембраны для микрофильтрации получают спеканием дисперсных порошков с добавками силикатов, гидроксидов, карбонатов. В работе [1] описан способ формирования каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Метод рентгеновской томографии (РТ), использованный для анализа в данной работе, позволяет восстанавливать внутреннюю морфологическую 3D структуру изучаемых объектов без их разрушения. Метод является аппаратно-программным и состоит в том, что измеряется набор угловых томографических проекций, затем результаты измерения передаются в вычислительный блок комплекса на реконструкцию, итогом которой является воксельное описание внутренней структуры. Качество реконструкции определяется условиями измерения, способностью томографируемого объекта ослаблять рентгеновское излучение и использованным методом реконструкции [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия с размером частиц до 600 мкм методом рентгеновской томографии.

Методика эксперимента

Образец для исследования, представляющий собой металлокерамическую пористую мембрану, был изготовлен методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Для изготовления использовался порошок Al_2O_3 с частицами размером до 600 мкм. Из этих частиц был сформирован каркас мембраны с порами размером около 30 мкм. Для спекания прочного образца в исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки в следующих весовых соотношениях: Al_2O_3 – 225 г, MgO – 7.5 г, SiC – 15 г, SiO_2 – 7.5 г. Микрофотография образца, полученная с помощью электронного микроскопа представлена на рис. 1.

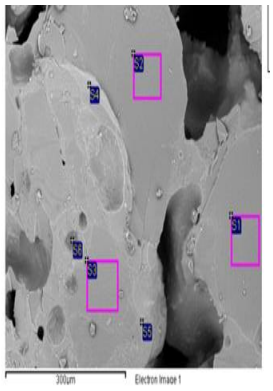


Рис. 1. Микрофотография образца на основе Al_2O_3

Fig. 1. A microphoto Al_2O_3 sample

Плотность полученного материала составила 3.4 г/см^3. Значение пористости синтезированного образца, измеренное методом гидростатического взвешивания — 30.5%. Диаметр открытых пор образца, определенный с помощью ртутного порозиметра и методом пузырька составил ~30 мкм. Измерение удельной поверхности исследуемого пористого образца на приборе Sorbi-M методом БЭТ показало значение 0.2 ± 0.01 м^2/г ($4.7 \cdot 10^5$ м$^{-1}$).

Описание томографического эксперимента

Для исследования пространственной структуры объекта, представляющего собой пористую металлокерамическую мембрану, было проведено его измерение на лабораторном микротомографе с размером пикселя 9 мкм [3]. Схема микротомографа представлена на рис. 2. Измерения проводились в параллельной схеме и полихроматической моде. Шаг поворота образца – 0.5 градуса. Полный угол поворота 200°. Была использована следующая геометрия: расстояние источник - образец – 1.2 м, расстояние образец - детектор 0.05 м. Напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, - 40 кэВ, ток - 20 мА. Время экспозиции - 5 секунд на кадр. Материал анода Mo. Детектор XIMEA-xiRay11 применялся для регистрации ослабленного в образце излучения.

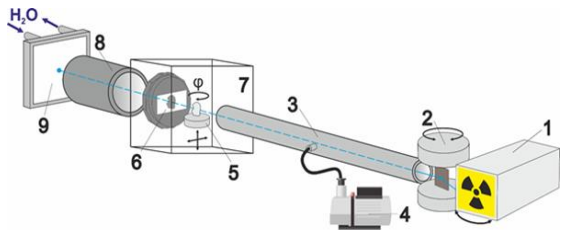


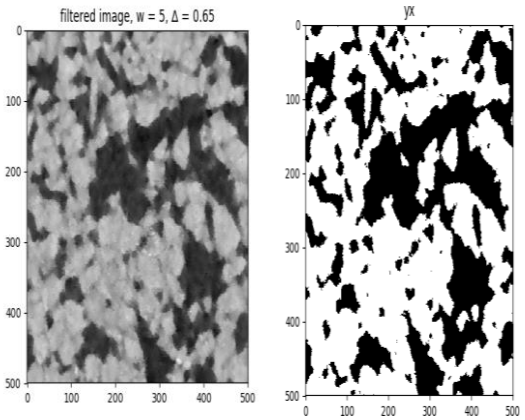
Рис. 2. Схема рентгеновского микротомографа: 1- источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 - блок монохроматора, 3 - вакуумный путь (коллиматор), 4 - вакуумный насос, 5 - изучаемый образец на системе позиционирования, 6 - рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11, 7 - зона локальной радиационной защиты, 8 - сцинтиллятор и оптическая система формирования изображения, 9 - сенсор рентгеновского излучения с системой считывания и охлаждения

Fig. 2. The circuit of a X-ray microtomograph: 1-source of X-ray radiation (a X-ray tube), 2 - the block монохроматора, 3 - a vacuum way (коллиматор), 4 - the vacuum pump, 5 - an investigated sample on system of positioning, 6 - x-ray detector XIMEA xiRAY11, 7 - a zone of local radiating protection, 8 - сцинтиллятор and optical system of formation of the image, 9 - a sensor control of x-ray radiation with system of reading and cooling

В ходе эксперимента было измерено 400 томографических проекций. После коррекции на «уже-сточение пучка» массив проекций передавался в блок реконструкции. Результатом томографической реконструкции является воксельный объем, описывающий морфологическую структуру объема.

Для расчета интегральных характеристик измеренного образца к результату реконструкции предварительно применялись операции шумоподавления (билатеральным фильтром) и бинаризации (с определением порога по критерию Оцу).

На рис. 3 приведен участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и бинаризации (б).



а(*a*) б(*b*)

Рис. 3. Участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и соответствующее бинаризованное изображение (б)

Fig. 3. A site of horizontal section of the reconstructed image after filtering (*a*) and the corresponding binarized image (*b*)

Расчет пористости, удельной поверхности и распределения пор по размерам

Для расчета пористости мы использовали метод прямого подсчета элементарных объемов. Величина пористости рассчитывается как отношение объема пор к суммарному объему пор и материала. Рассчитанное значение пористости составило 31.4%, что находится в хорошем соответствии со значением, полученным методом гидростатического взвешивания — 30.5%.

Для расчета удельной поверхности нами были использованы стереологический подход [4] и метод марширующих кубов. [5]. Рассчитанные стереологическим подходом значения удельной поверхности лежат в диапазоне 0.35×10^{-2} м^2/г — 0.56×10^{-2} м^2/г (0.8×10^4 м$^{-1}$ — 1.3×10^4 м$^{-1}$). Значение удельной поверхности, рассчитанное с привлечением метода марширующих кубов, составило 0.35×10^{-2} м^2/г (0.8×10^4 м$^{-1}$). Полученные значения не совпали с результатом измерения удельной поверхности методом БЕТ. Рассчитанная нами величина оказалась в 50 раз меньшей. Мы объясняем это различием пространственного разрешения данных методов. При использовании прибора СОРБИ речь идет об атомном разрешении, в то время как пространственное разрешение томографического метода в нашем случае составляло 9 микрон.

Распределение пор по размерам, представленное на рисунке 12, получено с помощью программного обеспечения PoreSpy [6].

Следует обратить внимание, что по оси X отложено число вокселов. Т.е. чтобы перейти к размерам диаметров пор в микронах, необходимо умножить число вокселов на пространственное разрешение томографического метода, т.е. на 9 микрон, следовательно, основное количество пор имеет размер от 20 до 70 микрон.

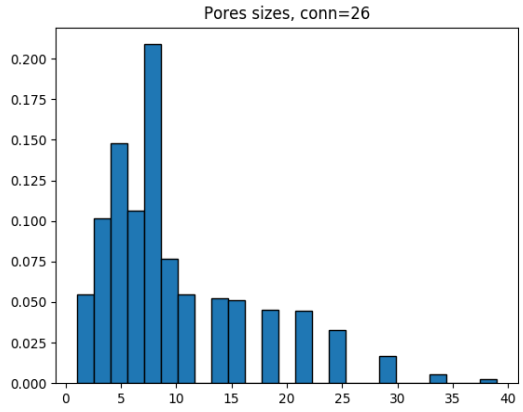


Рис. 4. Распределение пор по размерам

Fig. 4. Pore size distribution

Заключение

В данной работе представлены результаты томографического исследования металлокерамической мембраны, полученной методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Продемонстрированные методы и полученные результаты позволяют изучать влияние параметров синтеза на качество получаемых мембран и рассматривать метод рентгеновской томографии как кандидата для включения в комплекс методов для исследования мембран.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «проведения микротомографияеских исследований» и Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 18-29-26019 мк) в части «сегментации изображений».

Библиографические ссылки

1. Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Шустов В.С., Федотов А.С., Антонов Д.О. и др. Формирование каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора. *Новые огнеупоры* 2018; (4): 133-135.
2. Chukalina M, Ingacheva A, Buzmakov A, Polyakov I, Yakimchuk I, Gladkov A. Authomatic beam hardening correction for CT reconstruction. 31st European Conference on Modelling and Simulation, Budapest, Hungary May 23-26, 2017: 270-275.
3. Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А., Рощин Б.С., Дымшиц Ю.М., Шишков В.А. Лабораторные микротомографы: конструкция и алгоритмы обработки данных. *Кристаллография* 2018; 63(6); 1007-1011.
4. Petrasch J., Wyss P., Stampfli R., Steinfeld A. Tomography-Based Multiscale Analyses of the 3D Geometrical Morphology of Reticulated Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*. 2008; 91(8): 2659-2665.
5. William E. Lorensen, Harvey E. Cline: Marching Cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm. Computer Graphics 1987; 21(4).
6. Gostick et al. PoreSpy: A Python Toolkit for Quantitative Analysis of Porous Media Images. *Journal of Open Source Software* 2019; 4(37): 1296.

References

1. Uvarov V.I., Loryan V.E., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O. i dr. Formirovaniye kataliticheski aktivnykh metallokeramicheskikh membran dlya gibridnogo reaktora [Formation of the catalytically-active metalceramic membrane for the hybrid reactor]. *Novyye ogneupory*. 2018; (4):133-135. (In Russian)
2. Chukalina M, Ingacheva A, Buzmakov A, Polyakov I, Yakimchuk I, Gladkov A. Authomatic beam hardening correction for CT reconstruction. 31st European Conference on Modelling and Simulation, Budapest, Hungary May 23-26, 2017: 270-275.
3. Buzmakov A.V., Asadchikov V.Ye., Zolotov D.A., Roshchin B.S., Dymshits YU.M., Shishkov V.A. Laboratory Microtomographs: Design and Data Processing Algorithms. *Crystallography Reports* 2018; 63(6): 1057-1061.
4. Petrasch J., Wyss P., Stampfli R., Steinfeld A. Tomography-Based Multiscale Analyses of the 3D Geometrical Morphology of Reticulated Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*. 2008; 91(8): 2659-2665.
5. William E. Lorensen, Harvey E. Cline: Marching Cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm. *Computer Graphics* 1987; 21(4).
6. Gostick et al. PoreSpy: A Python Toolkit for Quantitative Analysis of Porous Media Images. *Journal of Open Source Software* 2019; 4(37): 1296.

.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОДЛОЖЕК ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ЛУЧЕВУЮ ПРОЧНОСТЬ ЗЕРКАЛ-ОТРАЖАТЕЛЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЛМАЗНОГО НАНОТОЧЕНИЯ

Г.А. Гусаков, Г.В. Шаронов, М.В. Пузырев
Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь gga68@rambler.ru

Исследовано влияние предварительное темрообработки при различных температурах подложек из алюминиевого сплава АМг2 на характеристики зеркал-отражателей, изготовленных по технологии алмазного точения. Показано, что термообработка заготовок при T = 540 ^{0}C позволяет улучшить качество обработки поверхности и лучевую прочность алюминиевых зеркал как за счет снятия механических напряжений, так и за счет частичной гомогенизации исходного материала.

Ключевые слова: зеркала–отражатели; алюминиевый сплав; лучевая прочность.

EFFECT OF THERMAL TREATMENT OF SUBSTRATES FROM ALUMINUM ALLOYS ON LASER-INDUCED DAMAGE THRESHOLD OF MIRROR-REFLECTORS, MANUFACTURED BY ULTRA-PRECISION DIAMOND TURNING

G.A. Gusakov, G.V. Sharonov, M.V. Puzyrev
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru

The effect of preliminary heat treatment at different temperatures of aluminum alloy AMg2 substrates on the characteristics of mirror-reflectors manufactured by ultra-precision diamond turning technology was investigated. It is shown that the heat treatment of blanks at T = 540 °C can improve the surface quality and the laser radiation resistance of aluminum mirrors both by removing mechanical stresses and by partially homogenizing the starting material.

Keywords: mirror-reflectors; aluminium alloys; laser-induced damage threshold.

Введение

В настоящее время технология алмазного лезвийного точения с наноразмерной шероховатостью широко используется при изготовлении металлооптических изделий, в первую очередь, зеркал-отражателей для транспортировки мощных лазерных энергетических потоков [1-3]. К металлам для изготовления зеркал-отражателей предъявляются жесткие требования: хорошая полируемость, высокая отражательная способность; высокая теплопроводность и минимальный коэффициент линейного расширения, а также минимальные значения физической, химической и индуцированной неоднородности; отсутствие внутренних напряжений. Как показывает практика, оптимальным материалом для изготовления зеркал-отражателей из алюминиевых сплавов является сплав АМг-2. Сплав АМг-2 широко используется на практике при изготовлении различных изделий методами холодной штамповки и обработки резанием. Режимы термообработки этого материала, позволяющие повысить его пластичность, хорошо известны. Вместе с тем, влияние предварительной термической обработки сплава АМг-2 на чистоту поверхности при суперфинишной обработке алмазным точением и на оптические характеристики готовых зеркал-отражателей изучено недостаточно.

Материалы и методы исследования

Исследованные зеркала-отражатели изготавливались из алюминиевого сплава АМг-2. Исходные заготовки представляли собой диски диаметром 100 мм и толщиной 8 мм. Предварительная механическая обработка поверхности осуществлялась твердосплавным резцом. Термическая обработка проводилась на воздухе в интервале температур от 200 до 540 ^{0}C. Длительность термообработки составляла 10 часов. Остывание образцов происходило вместе с печью. Финишная обработка производилась на прецизионном токарном станке модели МК 6501 с использованием специального алмазного резца с радиусом закругления лезвия ≤ 0,05 мкм.

Анализ состояния поверхности исходных заготовок из сплава АМг2 и заготовок, подвергнутых механо-термической обработке, проводился методами растровой электронной микроскопии (РЭМ)/электронного микрозонда с использование электронного микроскопа LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Кроме того, проводились измерения микротвердости образцов с использованием микротвердомера ПМТ3. Контроль качества обработки поверхности изготовленных зеркал-отражателей осуществлялся методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Контроль отражательной способности зеркал в спектральном диапазоне 200-2500 нм осуществлялся на прецизионном спектро-

метре Lambda1050 (PerkinElmer, США). Исследование лучевой прочности проводилось с использованием импульсного излучения (λ = 1,064 мкм, τ = 20 нс) YAG:Nd^{3+} лазера модели LS-2137 (Lotis-TII, Беларусь). Измерения проводились в режиме одиночных импульсов. Средняя плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца варьировалась в диапазоне от 0.5 до 7×10^8 Вт/см^2.

Результаты и их обсуждение

По данным электронного микрозонда усредненный химический состав исходного алюминиевого сплава соответствует марке АМг2 по ГОСТ 4784-97 (магний – 2.4 мас.%; железо – 0.45 мас.%; марганей 0.35 мас.%; кремний 0.3 мас.%; алюминий - остальное). Однако, для него характерно наличие двух типов интерметаллидных включений, размер которых достигает 10 мкм. Первый тип включений (светлые области на рис. 1) имеет состав $Al_{4.5}FeMn_{0.2}$. Второй тип (темные области) имеет состав Al_3MgSi.

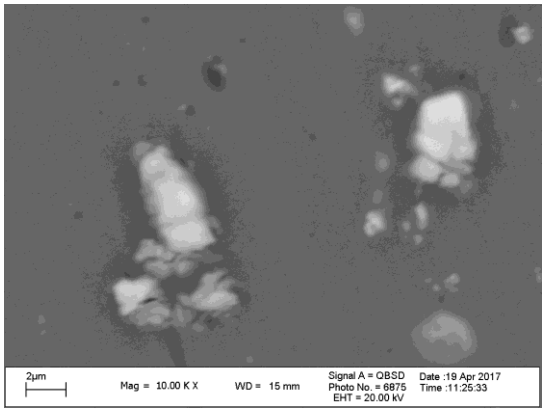


Рис. 1. Микрофотография интерметаллидных включений на поверхности исходного образца

Fig. 1. Micrograph of intermetallic inclusions on the surface of the original sample

Наличие интерметаллидных включений может отрицательно сказываться как на чистоте обработки поверхности алюминиевого сплава, так и лучевой прочности готовых зеркал-отражателей. Отсюда следует необходимость проведения предварительного гомогенизирующего отжига заготовок с целью уменьшения их ликвации. Для сплава АМг2 рекомендуемые температуры гомогенизирующего отжига находятся в интервале 510-540 ˚С [4]. Кроме того, при механической обработке деталей из сплава АМг2 используются промежуточные низкий и высокий отжиги для частичного или полного разупрочнения материала и повышения его пластичности. Рекомендуемые температурные интервалы низкого и высокого отжигов составляют 150-200 и 350-420 ˚С, соответственно [4]. Исходя из сказанного выше, для проведения экспериментов нами были выбраны следующие температуры предварительной термообработки заготовок из сплава АМг2: 200, 380 и 540 ˚С.

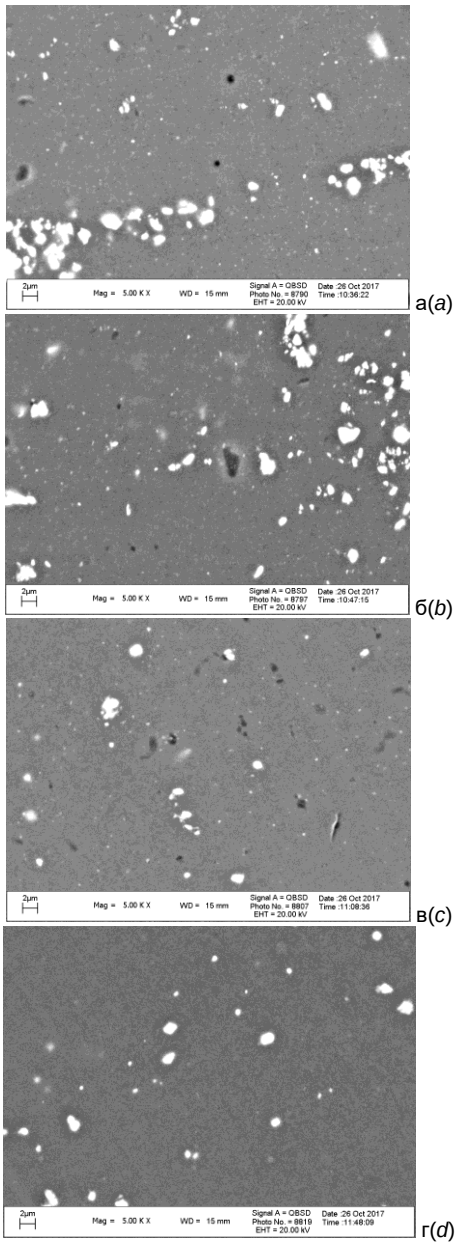


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сплава АМг2 после отжига при различных температурах: (а) – исходный образец; (б) – 200 ˚С; (в) – 380 ˚С; (г) – 540 ˚С

Fig. 2. Micrographs of the surface of the AMg2 alloy after annealing at different temperatures: (*a*) - the original sample; (*b*) - 200 °C; (*c*) - 380 °C; (*d*) - 540 ˚С

На рис. 2 показано влияние температуры отжига на размеры и состав итерметаллидных включений в сплаве АМг2. Видно, что отжиг при Т = 200 ºС практически не влияет на структуру поверхности образца. При Т = 380 ºС начинается уменьшение размеров включений с повышенным содержанием магния. Для включений с повышенным содержанием железа изменений не наблюдается. В результате отжига при Т = 540 ºС происходит полное исчезновение включений с повышенным содержанием магния. Включения с повышенным содержанием железа сохраняются, хотя и несколько уменьшаются в размерах.

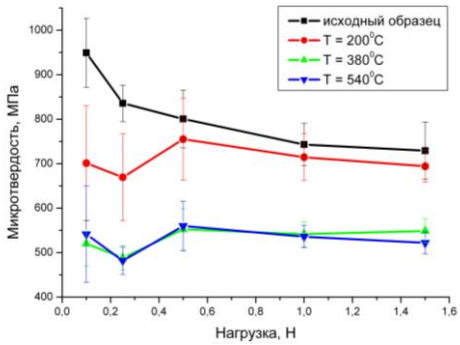
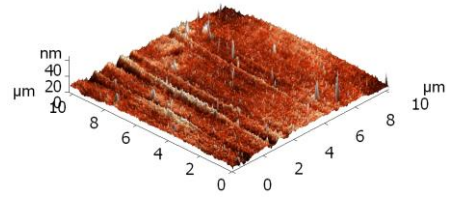
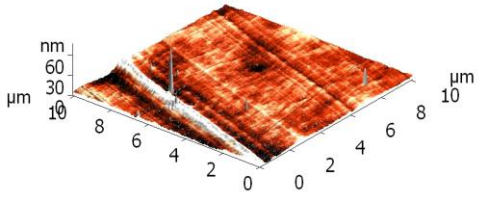


Рис. 3. Зависимость микротвердости от нагрузки для исследованных образцов

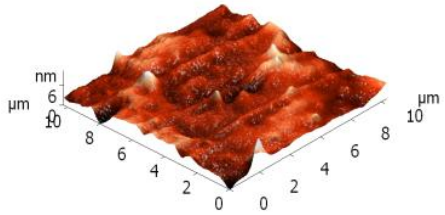
Fig. 3. The dependence of microhardness on the load for the studied samples



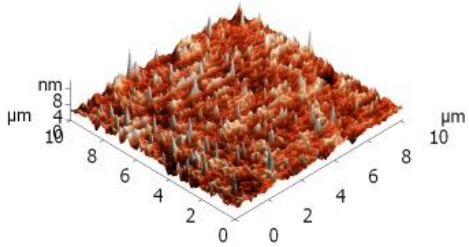
S_a = 1.46 nm а(*a*)



S_a = 1.07 nm б(*b*)



S_a = 0,65 nm в(*c*)



S_a = 0.55 nm г(*d*)

Рис. 4. АСМ изображения рельефа поверхности исследованных образцов после финишной обработки алмазным резцом и измеренные значения шероховатости поверхности S_a: (а) – исходный образец; (б) – 200 ^{0}C; (в) – 380 ^{0}C; (г) – 540 ^{0}C

Fig. 4. AFM images of the surface relief of the investigated samples after finishing with a diamond cutting tools and the measured roughness values S_a of the surface: (a) - the initial sample; (b) - 200 °C; (c) - 380 °C; (d) - 540 ^{0}C

На рис. 3 приведены результаты влияния отжига при различных температурах на микротвердость заготовок их сплава АМг2. Исходный сплав находится в нагартованном состоянии, поэтому для него наблюдается заметное снижение микротвердости с ростом нагрузки. Отжиг при T ≥ 200 ºC, как и ожидалось, приводит к разупрочнению поверхности исходного сплава. Микротвердость образцов снижается с ростом температуры отжига вплоть до 380 ºC. Дальнейшее увеличение температуры отжига не приводит к заметному изменению микротвердости.

В целом, термообработка оказывает положительное влияние на чистоту обработки поверхности сплава АМг2 алмазным резцом (рис. 4). Так для исходного образца, не подвергавшегося отжигу, после финишной обработки полученное методом АСМ значение параметра шероховатости поверхности S_a составляет 1,5 нм. Для образца, отожженного при T = 200 ºC, S_a ~ 1.1 нм. Для образцов, отожженных при T ≥ 380 ºC, регистрируется шероховатость поверхности менее 1 нм.

На рис. 5 приведены спектры отражения зеркал, изготовленных из отожженного при различных температурах сплава АМг2 по технологии алмазного наноточения. Для сравнения приведен спектр образца, изготовленного с использованием алмазно-абразивной обработки. Хорошо видно, что алмазное наноточение имеет существенные преимущества перед алмазно-абразивной обработкой за счет снижения светорассеяния на неровностях поверхности зеркал. Для образца, обработанного по технологии алмазного наноточения, коэффициент отражения на длине волны 1064 нм увеличивается с 0.82 до 0.9, а на длине волны 532 нм – с 0.72 до 0.86.

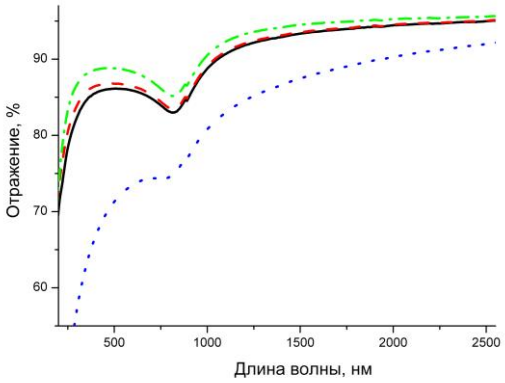


Рис. 5. Спектры отражения зеркал из алюминиевого сплава, изготовленных с использованием различных вариантов механо-термической обработки:
(–) – без отжига, алмазное точение;
(- -) – отжиг при T = 200 °C, алмазное точение;
(- · -) – отжиг при T = 540 ^{0}C, алмазное точение;
(…) – без отжига, алмазно-абразивная обработка

Fig. 5. Reflection spectra of mirrors made of aluminum alloy, made using various variants of mechanical-thermal processing:
(–) - without annealing, diamond turning;
(- -) - annealing at T = 200 °C, diamond turning;
(- · -) - annealing at T = 540 °C, diamond turning;
(…) - without annealing, diamond abrasive treatment

Подобный эффект, хоть и в меньшей степени, наблюдается и с ростом температуры предварительной термообработки заготовок. Так для образца, отожженного при T = 540 °C, коэффициент отражения на длине волны 1064 нм увеличивается по сравнению с исходным образцом с 0.9 до 0.92, а на длине волны 532 нм – с 0.86 до 0.89. Как уже указывалось выше, увеличение коэффициента отражения коррелирует с изменением шероховатости поверхности образцов.

Рост отражательной способности зеркал приводит к увеличению их лучевой прочности. Согласно полученным нами экспериментальным данным, использование алмазной лезвийной обработки поверхности алюминиевого сплава приводит к увеличению критической плотности мощности лазерного излучения, при которой начинается разрушение поверхности зеркала ~ в 3 раза (с 0.7 до 2×10^8 Вт/см^2) по сравнению с алмазно-абразивной обработкой. Термообработка заготовок из алюминиевого сплава в температурном интервале 200-380 ^{0}C не приводит к заметному изменению лучевой прочности готовых зеркал.

Для образца, отожженного при T = 540 ˚C, наблюдается рост критической плотность мощности лазерного излучения на 25% до 2.5×10^8 Вт/см^2.

Более детальные исследования характера разрушения поверхности зеркал из алюминиевого сплава АМг2, изготовленных по технологии алмазного наноточнения, под воздействием мощных лазерных импульсов показывают, что деградация начинается в областях локализации интреметаллидных включений. На рисунке 6 приведена микрофотография поверхности зеркала после воздействия одиночного лазерного импульса с плотностью мощности 4×10^8 Вт/см^2. Хорошо видны раковины размером до 10 мкм, связанные с плавлением материала зеркала под воздействием лазерного излучения. Расположение этих раковин, в целом, совпадает с расположением включений на поверхности исходного зеркала (рис. 2). Таким образом, увеличение лучевой прочности образца, отожженного при T = 540 °C, по сравнению с исходным образцом можно связать с его частичной гомогенизацией.

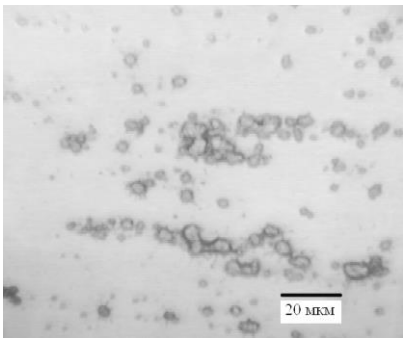


Рис. 6. Микрофотография поверхности зеркала из сплава АМг2 после воздействия одиночного лазерного импульса с плотностью мощности 4×10^8 Вт/см^2.

Fig. 6. Micrograph of the surface of the AMg2 aluminum alloy mirror after exposure to a single laser pulse with a power density of 4×10^8 W/cm^2.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что для увеличения лучевой прочности зеркал из алюминиевых сплавов необходимо добиться полной гомогенизации исходного материала. Однако в ряде случаев этого трудно добиться. Прежде всего, это касается включений железа, которое является обычной примесью для всех алюминиевых сплавов. Из-за крайне низкой растворимости в алюминии железо практически не поддаются ликвации [4], что подтверждается результатами настоящей работы. Даже длительный отжиг при температурах вблизи точки плавления сплава АМг2 не приводит к исчезновению включений с преимущественным содержанием железа (рис. 2).

Таким образом, для решения данной проблемы необходимо искать альтернативные технологические подходы. Например, осаждение алюминиевой пленки высокой чистоты на поверхность готового массивного зеркала из алюминиевого сплава.

Заключение

Проведенные исследования подтверждают перспективность алмазного наноточения, как высокопроизводительного метода обработки оптических поверхностей. Термообработка заготовок из сплава АМг2 при T = 540 ^{0}C позволяет улучшить качество обработки поверхности и лучевую прочность алюминиевых зеркал как за счет снятия механических напряжений, так и за счет частичной гомогенизации исходного материала.

Полученные результаты позволяют сформулировать подходы к повышению эффективности наноразмерной алмазной лезвийной обработки алюминиевых сплавов применительно к изготовлению металлических зеркал-отражателей с высокой отражательной способностью и лучевой прочностью.

Библиографические ссылки

1. Горохов В., Захаревич Е., Скворцова М. Повышение точности деталей металлооптики при алмазном точении на ультрапрецизионном оборудовании. *Фотоника* 2014; (1): 118-123.
2. Vukobratovich D., Schaefer J.P. Large stable aluminum optics for aerospace applications. *Proc. SPIE* 2011; 8125: 81250T (13pp).
3. Zhang J., Zhang X., Tan S., Xie X. Design and Manufacture of an Off-axis Aluminum Mirror for Visible-light Imaging. *Current Optics and Photonics* 2017; 1(4): 364-371.
4. Колачев Б.А., Габидуллин Р.М., Пигузов Ю.В. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия; 1980. 280 с.

References

1. Gorokhov V., Zakharevich E., Skvortsova M. Povyshenie tochnosti detaley metallooptiki pri almaznom tochenii na ul'trapretsizionnom oborudovanii [Accurancy improvement of metal-optical parts during diamond turning on ultra-precision equipment]. *Fotonika* 2014; (1): 118-123. (In Russian).
2. Vukobratovich D., Schaefer J.P. Large stable aluminum optics for aerospace applications. *Proc. SPIE* 2011; 8125: 81250T (13pp).
3. Zhang J., Zhang X., Tan S., Xie X. Design and Manufacture of an Off-axis Aluminum Mirror for Visible-light Imaging. *Current Optics and Photonics* 2017; 1(4): 364-371.
4. Kolachev B.A., Gabidullin R.M., Piguzov Yu.V. Tekhnologiya termicheskoy obrabotki tsvetnykh metallov i splavov [Heat treatment technology of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1980. 280 p. (In Russian).

ГЕНЕРАЦИЯ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В РАЗРЯДАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, Ю.А. Денисова, Е.В. Островерхов
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия,
denisov@opee.hcei.tsc.ru, koval@opee.hcei.tsc.ru, yukolubaeva@mail.ru, evgeniy86evgeniy@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния основных рабочих параметров сильноточного, до нескольких сотен ампер, несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом объемом около 0.2 м^3 при низком (≈ 1 Па) давлении на величину степени неоднородности радиальных и азимутальных распределений концентрации плазмы при величине концентрации плазмы около 10^{12} см$^{-3}$ и степени ионизации плазмы около 1%.

Ключевые слова: тлеющий разряд; инжекция электронов; концентрация плазмы; плазменный источник.

GENERATION OF BEAM-PLASMA FORMATIONS IN LOW PRESSURE DISCHARGES FOR SURFACE HARDENING OF MATERIALS AND TOOLS

V.V. Denisov, N.N. Koval, Yu.A. Denisova, E.V. Ostroverkhov
Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia,
denisov@opee.hcei.tsc.ru, koval@opee.hcei.tsc.ru, yukolubaeva@mail.ru, evgeniy86evgeniy@mail.ru

A plasma source based on a low-pressure (≈1 Pa) high-current (up to several hundred amperes) non-self-sustained glow discharge with a hollow cathode of volume ≈0.2 m^3 is considered. The radial and azimuthal plasma inhomogeneity varying with pressure, discharge voltage and current, and anode-to-cathode area ratio at a plasma density of ≈10^{18} m^{-3} and ionization degree of ≈1 % have been investigated.

The characteristic temperatures of the electrons *Te* and the plasma potential *Uп* in the plasma of a pulsed non-self-sustained glow discharge in a nitrogen atmosphere are ~ 1 eV and 1 V, respectively. Reducing the working pressure in the range of 0.4 - 1 Pa, increasing the discharge voltage and increasing of the plasma concentration, as well as reducing the S_a:S_c ratio to value of ≈ $(2m_e/M)^{1/2}$, lead to an improvement in the uniformity of plasma distribution in the non-self-sustained glow discharge with hollow cathode with a current of about 100 A, ceteris paribus.

The beam plasma formations synthesized in such electrode system of non-self-sustained glow discharge with a hollow cathode are interesting both from a scientific and technical point of view.

Keywords: glow discharge; electron injection; plasma density; plasma source.

Введение

Химико-термические методы модификации поверхности, в результате которых производится диффузионное насыщение поверхности металлов и сплавов различными элементами, широко используются в промышленности для улучшения эксплуатационных свойств инструмента и изделий [1]. Обработка в плазме аномального тлеющего разряда является основным промышленным методом ионного азотирования [2]. В последние годы в ряде работ показано, что в плазме дуговых и тлеющих разрядов [3-4] и пучковой плазме при низком (≈ 1 Па) давлении [5] процесс ионного азотирования ускоряется по сравнению с обработкой в аномальном тлеющем разряде при давлениях (50 – 1000) Па. Это связано с повышенными контролируемыми значениями энергии ионов при низком давлении и уменьшением количества примесей, особенно кислорода, в рабочей смеси, создающих на поверхности слои, блокирующие поступление кислорода вглубь материала [6].

Несмотря на эти преимущества разряды низкого давления еще слабо используются в промышленном производстве для азотирования. Причиной является сложность масштабирования систем и их дороговизна по сравнению с традиционным аномальным тлеющим разрядом. Как правило, разряд горит между катодом плазменного источника и полым анодом, функции которого выполняют стенки вакуумной камеры. В такой конфигурации создается область с повышенной концентрацией плазмы вблизи выходной апертуры плазменного источника. Перспективным для генерации однородной плазмы в больших вакуумных объемах является тлеющий разряд с полым катодом [7] и его разновидность – несамостоятельная форма горения [8] с внешней инжекцией электронов. Плазма, синтезируемая в полом катоде тлеющего разряда с внешней инжекцией электронов, может быть отнесена к пучково-плазменным образованиям. Пучково-плазменное образование – это плазменная среда, для создания которой необходимо, во-первых, наличие электродной системы, обеспечивающей самостоятельное горение разряда в определенном диапазоне рабочих параметров или горение разряда с определенной степенью несамостоятельности. Во-вторых, необходима инжекция пучка заряженных частиц, например, электронов, в разрядную систему, которые значительно изменяют характеристики разряда и, следовательно, параметры плазмы, её состав. Более того, пучок является причиной межчастичных взаимодействий в плазме вблизи под-

ложки и активизирует химические и физические реакции на поверхности материала. В плазме тлеющего разряда с полым катодом при низком давлении возможно достижение величины плотности ионного тока из плазмы до 10 мА/см^2 [9]. Для наиболее производительного по времени азотирования в тлеющем разряде с полым катодом детали с площадью поверхности около 1 м^2 при такой же площади полого катода требуется обеспечить ток около 100 А в сильноточном режиме горения тлеющего разряда. При таком токе разряда возможно ухудшение степени неоднородности концентрации плазмы в полом катоде из-за высоких значений тока инжекции электронов.

Целью данной работы было определить влияния ряда рабочих параметров на степень неоднородности плазмы, создаваемой в полом катоде несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления при токах разряда до нескольких сотен ампер.

Экспериментальная установка и методы исследования

Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 1. Внутренние стенки вакуумной камеры из нержавеющей стали с размерами 600×600×600 мм образуют полый катод основного (тлеющего) разряда объемом 0.2 м^3 и площадью поверхности 2.3 м^2. Откачка камеры производилась до предельного давления $5\cdot10^{-3}$ Па. Рабочее давление регулировалось в диапазоне (0.4–1) Па за счет напуска рабочего газа – азота особой чистоты. Тлеющий разряд зажигался между полым катодом и плоским анодом. Соотношение площадей анода и катода составляло S_a:S_c = 1:74. Электропитание тлеющего разряда осуществлялось от источника напряжения с параметрами: амплитуда напряжения (30 – 300) В, импульсный ток (1 – 550) А при среднем токе до 120 А, максимальная средняя мощность 30 кВт, частота следования импульсов (1 – 1000) Гц, коэффициент заполнения импульсов (1–100) %. На выходе источника питания тлеющего разряда была установлена конденсаторная батарея емкостью 7,2 мФ. Выходная цепь источника питания включает коммутирующие ключи и включенный последовательно с нагрузкой дроссель L величиной ≈ 15 мкГн.

Для стабильного зажигания и горения тлеющего разряда при низких рабочих напряжениях и давлениях использовалась инжекция электронов из плазмы вспомогательного дугового разряда через сетчатый эмиссионный электрод 8. При напуске газа в системе устанавливалось рабочее давление около 1 Па, затем зажигался дуговой разряд между полым цилиндрическим катодом 6 и анодом дугового разряда 8 (сетчатым эмиссионным электродом), который находился под потенциалом полого катода тлеющего разряда 1. Часть потока электронов, эмитируемых из плазмы дугового разряда, попадала сквозь ячейки сетки в прикатодное падение потенциала тлеющего разряда, ускорялась в нем и осциллировала в полом катоде, генерируя плазму. Форма эмиссионного электрода 6 представляла собой осесимметричный конус с вогнутой центральной частью для отклонения траекторий движения электронов. Эмиссионный электрод был перекрыт сеткой с размерами ячейки (0.4×0.4) мм с геометрической прозрачностью ≈ 45 %.

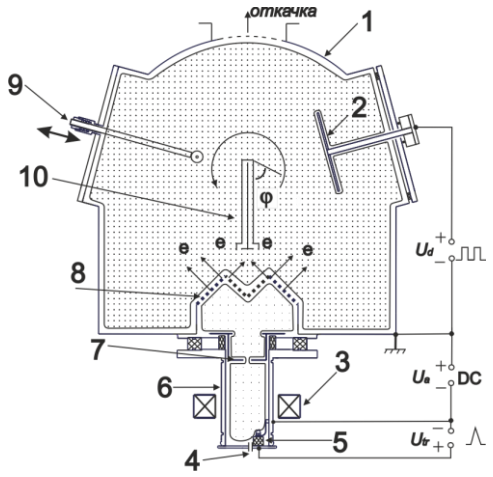


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 – полый катод основного тлеющего разряда; 2 – плоский анод тлеющего разряда; 3 – катушка магнитного поля; 4 – ввод газа; 5 – поджигающий электрод; 6 – полый катод дугового разряда; 7 – дугогаситель; 8 – эмиссионный электрод; 9 – одиночный цилиндрический зонд; 10 – плоский зонд с охранным кольцом

Fig. 1. The scheme of the experimental stand: 1 - hollow cathode of the main glow discharge; 2 - flat anode of the glow discharge; 3 - magnetic field coil; 4 - gas inlet; 5 - igniting electrode; 6 – hollow cathode of arc discharge; 7 - arc suppressor; 8 - emission electrode; 9 - single cylindrical probe; 10 - flat probe with guard ring

Измерение радиальных распределений параметров плазмы проводилось одиночным цилиндрическим зондом Ленгмюра. Определение азимутальных распределений плотности ионного тока из плазмы осуществлялось плоским зондом с охранным кольцом, который располагался напротив источника электронов на расстоянии 18 см от центра камеры и вращался вокруг своей оси. Степень неоднородности концентрации плазмы и плотности ионного тока оценивалась коэффициентом $k_н$, равным максимальному отклонению величины от среднего значения, отнесенному к среднему значению.

Экспериментальные результаты

Характерные осциллограммы тока и напряжения горения разряда в импульсном режиме (рис. 2) показывают относительно длительный фронт нарастания тока тлеющего разряда. Длительность фронта соответственно уменьшается при повышении прикладываемого напряжения и повышении рабочего давления. Измерение параметров плазмы производилось на третьей миллисекунде разрядных импульсов, поскольку для режимов максимального тока переходные процессы в разрядном промежутке могли длиться до 2 мс. Важнейшим вопросом является влияние основных рабочих параметров на степень неоднородности генерируемой плазмы. Измерения радиальных распределений параметров плазмы (концентрация, температура электронов, потенциал плазмы) и азимутальных распределений плотности ионного тока из плазмы, характер которых при неизменности T_e не отлича-

ется от распределений концентрации плазмы, проводились в нескольких основных режимах.

Среди параметров, влияющих на степень неоднородности распределений, были рабочее давление p, напряжение горения разряда U_d, ток тлеющего разряда I_d, соотношение площадей анода и катода S_a/S_c.

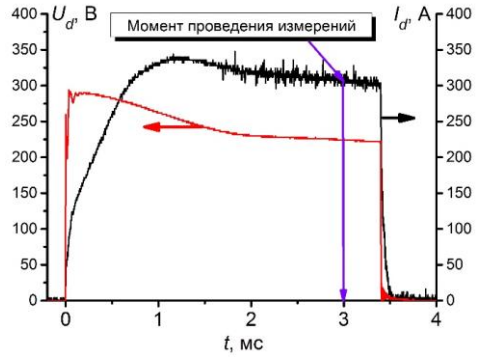


Рис. 2. Характерные осциллограммы импульсов тока и напряжения горения несамостоятельного тлеющего разряда

Fig. 2. Characteristic oscillograms of current and voltage pulses of a non-self-sustained glow discharge

В таблице 1 для разных значений рабочих параметров (рабочее давление, напряжение горения, ток разряда) приведены измеренные в центре полого катода зондовым методом значения потенциала плазмы и температуры электронов, которые практически не изменяются и составляют около 0.8 В и 0.8 эВ соответственно для всех режимов.

Таблица 1. Измеренные параметры генерируемой плазмы

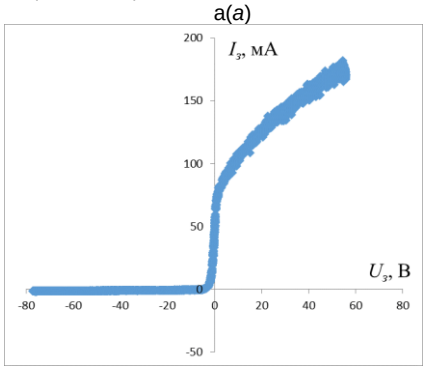
Table 1. Measured parameters of generated plasma

Режим	p, Па	U_d, В	I_d, А	I_a, А	$U_п$, В	T_e, эВ
1	0.4	180	90	38	1.1	1
2	0.65	180	90	38	0.8	0.9
3	1	180	90	42	0.6	0.8
4	0.65	180	60	28	0.8	0.7
5	0.65	180	125	56	0.7	1
6	0.65	130	90	57	0.8	0.9
7	0.65	235	90	27	0.6	0.8

На рисунке 3 приведена типичная зондовая характеристика и полученные из зондовых измерений радиальные распределения параметров плазмы для режима № 2. Потенциал плазмы имеет практически одинаковое значение во всех точках распределения и лишь незначительно уменьшается возле стенок камеры, что объясняется снижением концентрации плазмы за счет ухода ионов на стенки катода в этой области. Температура электронов T_e практически не изменяет своего значения от центра к стенкам камеры. Можно считать, что в исследуемых режимах горения тлеющего разряда концентрация плазмы согласно формуле Бома ($j_i = 0,43en\sqrt{2kT_e / M_i}$, где M_i – масса иона) в предположении, что основная часть ионов имеет одинаковую зарядность, связана с плотностью ионного тока насыщения через постоянный коэффициент.

Зондовые измерения показали, что температура электронов T_e для всех точек радиальных распределений в режимах 1, 3 – 7, такая же, как и для режима 2, и имеет приблизительно одинаковое значение (0.8 ± 0.2) эВ.

а(*a*)



б(*b*)

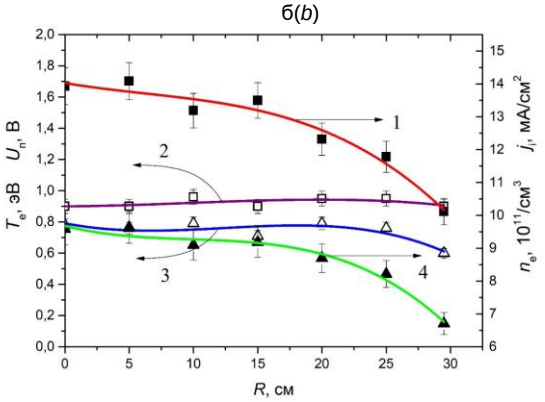


Рис. 3. а – типичная зондовая характеристика для импульсного режима горения разряда: f = 1 кГц, t_u = 3.4 мс, p = 0,65 Па, U_d = 180 В, I_d = 90 А, число точек – 4000; б – радиальные распределения параметров плазмы для режима №2 (p = 0,65 Па; I_d = 90 А; U_d = 180 В): 1 – плотность ионного тока на зонд j_i; 2 – температура электронов T_e; 3 – потенциал плазмы $U_п$, 4 – концентрация плазмы n_e. Центр камеры – 0 см

Fig. 3. a – typical probe characteristic for a pulse mode of glow discharge: f = 1 kHz, t_u = 3.4 ms, p = 0.65 Pa, U_d = 180 V, I_d = 90 A, the number of points is 4000; b – radial distributions of plasma parameters for mode No. 2 (p = 0.65 Pa; I_d = 90 A; U_d = 180 V): 1 — ion current density on the probe j_i; 2 – electron temperature T_e; 3 – plasma potential $U_п$; 4 – plasma concentration n_e. The center of the chamber is 0 cm

Азимутальные распределения плотности ионного тока из плазмы для трех значений давления представлены на рисунке 4. Они показывают, что при снижении рабочего давления коэффициент неоднородности распределения снижается. Азимутальные распределения, полученные при изменении напряжения горения и тока тлеющего разряда показывают, что увеличение рабочего напряжения с 130 В до 235 В приводит также к снижению коэффициента неоднородности распределения плотности ионного тока, что связано с увеличением длины траектории движения ускоренных в прикатодном слое электронов до их ухода на анод или термолизации.

При увеличении значения тока тлеющего разряда с 60 А до 240 А, вызванное увеличением тока

инжектированных электронов с 10 А до 60 А, коэффициент неоднородности концентрации плазмы снижается в ≈ 1,5 раза, с 47 % до 32 %. Вероятно, при такой, относительно высокой, степени ионизации плазмы, величина которой составляет около ~ 1 %, значительное влияние на ряд свойств плазмы, в том числе коэффициенты диффузии, начинают оказывать кулоновские соударения заряженных частиц.

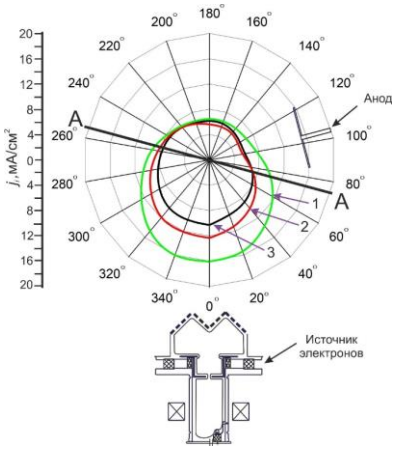


Рис. 4. Азимутальные распределение плотности ионного тока на зонд: а –при изменении рабочего давления (U_d = 180 В, I_d = 90 А): 1 – $p(N_2)$ = 1 Па ($k_н$ = 59 %), 2 – $p(N_2)$ = 0,65 Па ($k_н$ = 46 %), 3 – $p(N_2)$ = 0,4 Па ($k_н$ = 32 %).

Fig. 4. Azimuthal distribution of the ion current density on the probe: a – when the working pressure changes (U_d = 180 V, I_d = 90 A): 1 – $p(N_2)$ = 1 Pa ($k_н$ = 59 %), 2 - $p(N_2)$ = 0.65 Pa ($k_н$ = 46 %), 3 – $p(N_2)$ = 0.4 Pa ($k_н$ = 32 %).

В процессе исследований оценивалось влияние на азимутальные распределения такого фактора, как соотношение площадей анода и катода S_a/S_c. Были измерены азимутальные распределения плотности ионного тока насыщения на зонд для площадей анодов S_a = 200 см^2, S_a = 300 см^2 и S_a = 600 см^2. Оптимальная величина S_a, рассчитанная из выражения $S_a/S_c = (2m_e/M_i)^{1/2}$ [7], составляет ≈ 180 см. Однако даже при S_a = 200 см^2 наблюдаются периодические пропуски в разрядных импульсах, то есть разряд зажигается нестабильно. Для наименьшей в эксперименте площади анода 200 см^2 можно отметить лишь незначительное, на 3 %, снижение степени неоднородности плотности ионного тока насыщения ($k_н$ = 48%) по сравнению с двумя бо́льшими по площади анодами.

Заключение

При напряжении горения разряда в диапазоне (100 - 250) В, рабочем давлении ≈ 1 Па, диапазоне рабочих токов (50 - 130) А характерные величины температуры электронов T_e и потенциала плазмы $U_п$ в импульсном несамостоятельном тлеющем разряде в атмосфере азота составляют ~1 эВ и до ~1 В соответственно. Концентрация плазмы при токе ~ 100 А в центре камеры составляет около ~ 10^{18} м$^{-3}$. Снижение рабочего давления в диапазоне 0.4 – 1 Па, повышение напряжения горения разряда, увеличение концентрации плазмы, вызванное увеличением тока тлеющего разряда, а также уменьшение соотношения S_a:S_c до величины, равной ≈ $(2m_e/M)^{1/2}$, приводят к улучшению однородности распределения плазмы в несамостоятельном тлеющем разряде при прочих равных условиях.

Пучково-плазменные образования, формируемые в таком типе разряда перспективны для использования в технологических процессах очистки и активации поверхности, а также для азотирования материалов и изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-08-00370.

Библиографические ссылки

1 Rie K.-T. Recent advances in plasma diffusion processes. *Surf. Coat. Technol.* 1999; 112: 56-62.
2 Чаттерджи-Фишер Р. и др. Азотирование и карбонитрирование. Москва: Металлургия; 1990. 280 с.
3 Щанин П.М., Коваль Н.Н., Гончаренко И.М., Григорьев С.В. Азотирование конструкционных сталей в газовых разрядах низкого давления. *ФиХОМ* 2001; 3: 16 –19.
4 Андреев А.А., Шулаев В.М., Саблев Л.П. Азотирование сталей в газовом дуговом разряде низкого давления. *ФИП* 2006; 4(3): 191–197.
5 Hino T., Fujita I. and Nishikawa M. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1996; 5: 424–428.
6 Leonhardt D., Muratore C., Walton S.G., Meger R.A. *Surf. Coat. Technol.* 2004; 186: 40–46.
7 Метель А.С. Расширение рабочего диапазона давлений тлеющего разряда с полым катодом. *ЖТФ* 1984; 54(2): 241-247.
8 Визирь А.В., Окс Е.М., Щанин П.М., Г.Ю. Юшков Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом для широкоапертурных ионных источников. *ЖТФ* 1997; 67(6): 27-31.
9 Денисов В.В., Ахмадеев Ю.Х., Коваль Н.Н., Ковальский С.С., Лопатин И.В., Щанин П.М., Яковлев В.В. Генерация однородной низкотемпературной газовой плазмы в импульсном несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большой площади *Физика плазмы* 2017; 43(1): 7-14.

References

1 Rie K.-T. Recent advances in plasma diffusion processes. *Surf. Coat. Technol.* 1999; 112: 56-62.
2 Chatterjee-Fischer R. et al. Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen: Nitrieren und Nitrocarburieren Sindelfingen: Expert-Verl. 1986.
3 Schanin P.M., Koval N.N., Goncharenko I.M. and Grigoriev S.V. Azotirovanie konstruktsionnykh staley v gazovykh razryadakh nizkogo davleniya. *Physics and Chemistry of Materials Treatment* 2001; 3: 16–19.
4 Andreev A.A., Shulaev V.M. and Sablev L.P. Azotirovanie staley v gazovom dugovom razryade nizkogo davleniya. *Fiz. Inzh. Poverkhn.* 2006; 4(3–4): 191–197.
5 Hino T., Fujita I. and Nishikawa M. Nitriding of Zirconium and Aluminum by using ECR Nitrogen Plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1996; 5: 424–428.
6 Leonhardt D., Muratore C., Walton S.G., Meger R.A. Electron-beam-generated plasmas for materials processing. *Surf. Coat. Technol.* 2004; 186: 40-46.
7 Metel A.S. Rasshirenie rabochego diapazona davleniy tleyushchego razryada s polym katodom. *Sov. Phys. Tech. Phys*. 1984; 29(2): 141–144.
8 Oks E.M., Vizir A.V. and Yushkov G.Yu. Low-pressure hollow-cathode glow discharge plasma for broad beam gaseous ion source. *Rev. Sci. Instrum.* 1998; 69: 853.
9 Akhmadeev Y.H., Denisov V.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Lopatin I.V., Schanin P.M. and Yakovlev V.V. *Plasma Phys. Rep.* 2017; 43(1): 67-74.

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ПОДСЧЕТА БАКТЕРИЙ

В.Г. Евтюгин[1), 2)], А.М. Рогов[1), 2)], Л.Р. Валеева[1)], В.В. Сальников[1)],
Ю.Н. Осин[1), 2)], В.Ф. Валеев[2)], В.И. Нуждин[2)], А.Л. Степанов[2)]
[1)]*Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия*
[2)]*Казанский физико-технический институт им. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,*
420029 Казань, Россия, vevtugyn@gmail.com, alexeyrogov111@gmail.com,
nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

В работе представлен новый подход для создания методом ионной имплантации микроструктурированных подложек для проведения статистического анализа и визуальной характеризации малых биологических объектов и микроорганизмов. При использовании имплантации ионами аргона силикатных стекол через поверхностные маски в виде проволочных сеток были сформированы поверхностные периодические микроструктуры в виде решеток с размерами ячеек 50× 50 мкм и глубиной 50 нм. Апробация новых типов подложек была проведена методами, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также энергодисперсионнного анализа (ЭДС) на примере осажденных на них бактерий рода Bacillus.

Ключевые слова: наноструктурированные подложки; ионная имплантация; микроскопия; микроорганизмы.

ION IMPLANTATION AS A METHOD FOR CREATING MICROSTRUCTURED SUBSTRATES FOR BACTERIA COUNTING

V.G. Evtugyn[1), 2)], A.M. Rogov[1), 2)], L.R. Valeeva[1)], V.V. Salnikov[1)],
Yu.N. Osin[1), 2)], V.F. Valeev[2)], V.I. Nuzhdin[2)], A.L. Stepanov[2)]
[1)]*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia*
[2)]*Kazan Institute of Physics and Technology Zavoisky FITS KazSC RAS, 420029 Kazan, Russia*
vevtugyn@gmail.com, alexeyrogov111@gmail.com,
nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

The paper presents a new approach for creating a method of ion implantation of microstructured substrates for statistical analysis and visual characterization of small biological objects and microorganisms. When using implantation with argon ions of silicate glasses through surface masks in the form of wire meshes, surface periodic microstructures were formed in the form of gratings with cell sizes of 50 * 50 μm and a depth of 50 nm. Testing of new types of substrates was carried out using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and energy dispersive analysis (EMF) using the example of bacteria of the genus Bacillus deposited on them.

Keywords: nanostructured substrates; ion implantation; microscopy; microorganisms.

Введение

Периодические нано- и микроструктурированные материалы могут быть использованы для проведения стандартного счетного статистического анализа, а также для исследования в биологии и медицине при секвенировании, разделении, обнаружении, идентификации, количественном и структурном анализе биологических молекул и микрообъектов таких, как клеточные популяции (кровь, клеточные культуры), микроорганизмы, вирусы и т.д.

Одним из потенциальных решений проблем своевременного выявления и последующей локализации распространения, а также лечения различного вида инфекционных заболеваний является своевременная и оперативная диагностика разнообразных биообъектов. Для этого в последние годы все чаще привлекаются разнообразные методы с использованием высокоразрешающей электронной и зондовой микроскопии. Создание принципиально новых технологических контролирующих и анализирующих систем, а также разработка новых методик на их основе, могут быть использованы в диагностике и характеризации клеточного биологического материала предельно малого размера (бактериальных клеток и вирусов). Поэтому появляются возможности, ранее не реализованные на практике, для их подсчета и статистической обработки, анализа формы и т.д.

Целью настоящей работы является создание и апробация специфических регулярных микроструктурированных подложек для обеспечения подсчета биологических микрообъектов методами высокоразрешающей электронной и зондовой микроскопии. Для создания таких биологических устройств предлагается использовать технологию ионной имплантации модификации и контролированного структурирования поверхности диэлектрических материалов. Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных методик, применяемой в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов нано- и микроустройств [1]. Ранее была продемонстрирована возможность создания периодических поверхностных оптических дифракционных структур методами имплантации различными ионами через маски на таких материалах, как кремний [2], кварцевое стекло [3, 4], полиметилме-

такрилат [5], алмаз [6]. В настоящем исследование впервые предлагается использовать имплантацию ионами инертного газа силикатного стекла через маску для формирования поверхностных наноструктур, пригодных для использования в анализе сверхмалых биологических объектов.

Материалы и методы исследования

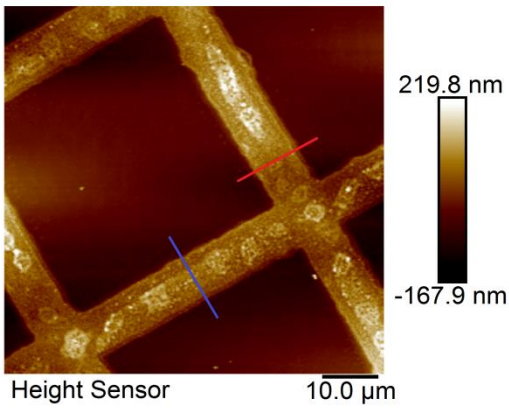
Имплантация однозарядными ионами аргона с энергией E = 40 кэВ, дозой облучения D = $3.1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 и плотностью тока в ионном пучке J = 20 мкА/см^2 через проволочную медно-никелевую маску-сетку в покровные силикатные стекла (20 х 20 мм, толщина 170 мкм) проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3.

Морфология структурируемой поверхности имплантированного стекла с нанесенными микроорганизмами исследовалась на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при низком ускоряющем напряжении 5 кэВ в режиме детектирования вторичных электронов и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Dimension FastScan (Bruker) с использованием зондов Bruker ScanAssyst Air с радиусом закругления ~5 нм и жесткостью 0.4 Н/м. Элементный анализ проводился с помощью энергодисперсионного (ЭДС) спектрометра X-Max (Oxford Instruments) на СЭМ при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

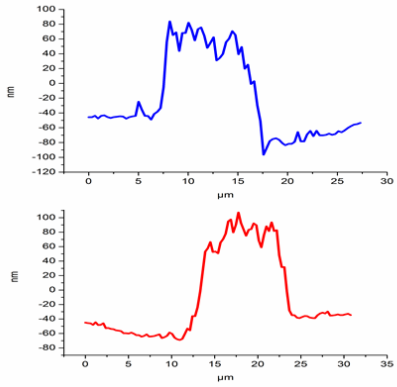
В качестве биоматериала для осаждения на предлагаемые подложки использовался штамм бактерий Bacillus subtilis MG4 из коллекции микроорганизмов Лаборатории биосинтеза и биоинженерии ферментов Института фундаментальной медицины и биологии Казанского федерального университета. Культивирование бактерий проводили на жидкой питательной среде LB (Luria-Bertani): триптон – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 5 г/л, хлорид натрия NaCl – 5 г/л. Условия культивирования: 37 ºС, при перемешивании 200-250 об/мин. в течение 16-18 ч. В последствии суспензия микроорганизмов осаждалась центрифугированием (5000 об./мин., центрифуга Biosan), осадок ресуспендировался в 1% глутаровом альдегиде (EM grade, Sigma-Aldrich) и выдерживался в течение 18 часов для прохождения химической фиксации. После процедуры химической фиксации, микроорганизмы осаждали центрифугированием и отмывали ресуспендированием в фосфатном буфере, далее проводилось обезвоживание в этиловом спирте 50-96%. Из 96% спирта суспензия наносилась на микроструктурированную ионной имплантацией стеклянную подложку. Для проведения СЭМ и ЭДС анализа на поверхность подложки с микроорганизмами наносился проводящий слой золото/палладий (Quorum Q-150T ES) толщиной 10-15 нм.

Результаты и их обсуждение

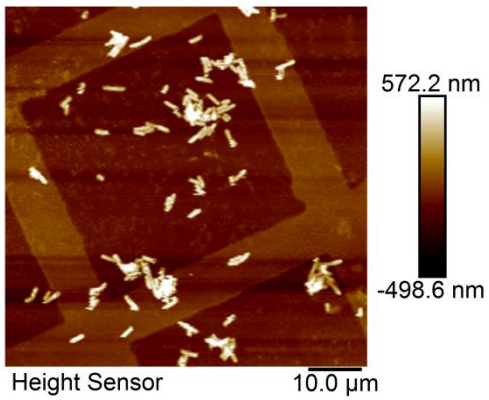
На первом этапе работы методами АСМ и СЭМ проводились наблюдения изменения морфологии поверхности силикатного стекла, подвергнутого высокодозовой имплантации ионами аргона через маску. На рис. 1а приведено АСМ-изображение наноструктурированной поверхности стекла, которое имеет вид сетки. Толщина распыленного слоя стекла (глубина ячеек решетки) для выбранной



а(*a*)



б(*b*)



в(c)

Рис. 1. АСМ-изображение до (а) и после (в) нанесения клеток бактерий и профили стенок ячеек поверхностной решетки (б), измеренные по выделенным на фрагменте (а) направлениям.

Fig. 1. The AFM image before (a) and after (c) deposition of bacterial cells and the profiles of the cell walls of the surface grating (b), measured along the lines selected on the fragment (a)

дозы облучения составляет 60-80 нм, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 1б профили. При этом ширина ячейки решетки составляет 50 мкм. На рис. 1в, также приведены АСМ-изображения той же решетки на стеклянной подложке после нанесения на нее бактерий. На следующем этапе эксперимента проводили нанесение бактерий на полученные подложки. Хорошо видно, что размерные параметры сформированных структур обеспечивают удобное соотношение для работы с микроорганизмами, в частности бактериями, средних (3-5

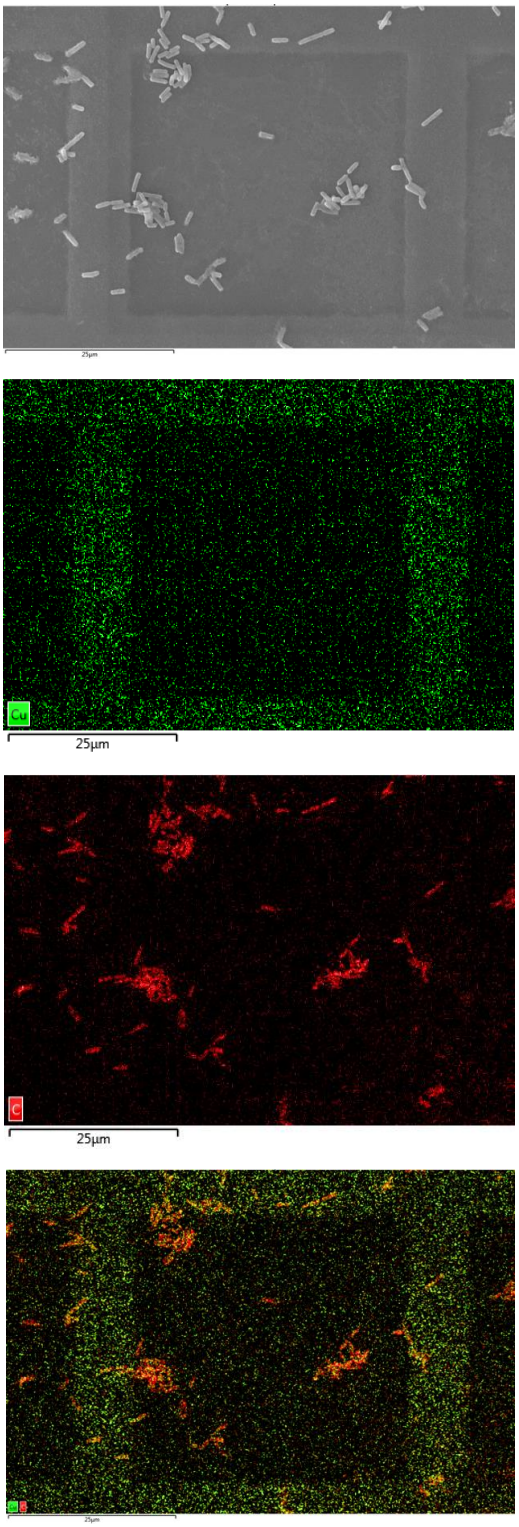
мкм) размеров. Как следует из рис. 1в, часть бактерий осаждается на ребрах решетки, что может приводить к некоторой ошибке при их статистической характеризации. Возможно, что использование длительной имплантации позволит сформировать более глубокие ячейки решетки, что позволит изолировать бактерии локализованные на ребрах решетки от поверхности самих ячеек и исключить их из общего анализа микроорганизмов.

На рис. 2а представлено СЭМ-изображение бактерий, нанесенных в небольшой концентрации на наноструктурированную подложку, и регистрированных на фоне отдельной ячейки. Наблюдается относительно равномерное распределение бактерий по всей поверхности имплантированного стекла, преимущественно в углублениях ячеек. Видно, что размеры клеток являются типичными для представителей вида *Bacillus subtilis* в вегетативном физиологическом состоянии: длина клеток составляет 3-5 мкм, ширина 1 мкм. Методом ЭДС (рис. 2б-г) показано, что при использовании картирования по различным химическим элементам можно наблюдать на поверхности стекла периодические облученные и необлученные области в виде решетки, соответствующей размеру маски-сетки. При роведениее ЭДС анализа отчетливо прослеживается распределение меди в виде решетки, которая сформирована при диффузии меди в стекло из нагретой ионным током маски. На фоне решетки из атомов меди достаточно удобно регистрировать и анализировать распределение бактерий по карте углерода. При наложении ЭДС-карт меди и углерода (рис 2г), становится возможным проведение анализа распределения и плотности упаковки бактериальных клеток даже при отсутствии различимой профильной геометрической картины решеточной структуры подложки. На другом примере (рис. 2в) показано, как расположение бактерий может регистрироваться по карте распределения углерода. Данный подход по ЭДС-картированию может позволить работать не только с малыми концентрациями биологического материала, но также и с их толстыми слоями, поскольку электронный пучок проникает через них достаточно легко.

Заключение

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность создания принципиально новых технологических контролирующих и анализирующих систем (микроструктуированных стеклянных подложек), а также заложена база для разработки новых методик характеризации бактериального материала на основе АСМ, СЭМ и ЭДС-анализа.

Использование микроструктурированных подложек с ячеистой структурой, сформированных методом ионной имплантации через маску, позволяет проводить подсчеты на бактериях, а также других биологических микрообъектах. Большая глубина проникновения электронов в органические среды при ЭДС-картировании позволяет получить изображение сформированной решетки даже из-под плотного слоя органического материала, что существенно расширяет возможности анализа микробных биопленок.



а(*a*)

б(*b*)

в(*c*)

г(*d*)

Рис. 2. СЭМ-изображение отдельной ячейки поверхностной решетки (а), с нанесенными на нее бактериями *Bacillus subtilis*, соответствующие ей ЭДС-карты для различных химических элементов: медь (б), углерод (в), углерод + медь (г)

Fig. 2. SEM images of a single cell of the surface lattice (a), with *Bacillus subtilis* bacteria deposited on it, the corresponding EDS maps for various chemical elements: copper (b), carbon (c), carbon + copper (d)

Библиографические ссылки

1. Stepanov A.L. Ion implantation synthesis and optics of metal nanoparticles. Mauritius: LAMBERT Acad. Publ. 2018.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M. Study of silicon surface implanted by silver ions. *Vacuum* 2019; 159: 353-357.
3. Stepanov A.L., Galyautdinov M.E., Evlyukhin A.B., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Osin Y.N., et al. Synthesis of periodic plasmonic microstructures with copper nanoparticles in silica glass by low-energy ion implantation. *Appl. Phys. A*. 2013; 111(1): 261-264.
4. Wang J., Mu X., Wang G., Liu C. Two-dimensional Ag/SiO_2 and Cu/SiO_2 nanocomposite surface-relief grating couplers and their vertical input coupling properties *Opt. Mater*. 2017; 73: 466-472.
5. Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галяутдинов М.Ф., Осин Ю.Н., Степанов А.Л. Температурный сенсор на основе полимерной дифракционной решетки с наночастицами серебра. *Квантовая электроника* 2018; 48(1): 82-86.
6. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Галяутдинов М.Ф., Курбатова Н.В., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., и др. Создание дифракционной решеткина алмазной подложке имплантациейионами бора. *Письма в ЖТФ* 2017; 43(2): 38-44.

References

1. Stepanov A.L. Ion implantation synthesis and optics of metal nanoparticles. Mauritius: LAMBERT Acad. Publ. 2018.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M. Study of silicon surface implanted by silver ions. *Vacuum* 2019; 159: 353-357.
3. Stepanov A.L., Galyautdinov M.E., Evlyukhin A.B., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Osin Y.N., et al. Synthesis of periodic plasmonic microstructures with copper nanoparticles in silica glass by low-energy ion implantation. *Appl. Phys. A*. 2013; 111(1): 261-264.
4. Wang J., Mu X., Wang G., Liu C. Two-dimensional Ag/SiO_2 and Cu/SiO_2 nanocomposite surface-relief grating couplers and their vertical input coupling properties *Opt. Mater*. 2017; 73: 466-472.
5. Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Galyautdinov M.F., Osin Yu.N., Stepanov A.L. Temperaturnyy sensor na os-nove po-limernoy difraktsionnoy reshetki s na-nochastitsami serebra. *Kvantovaya elektronika* 2018; 48(1): 82-86. (In Russian)
6. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Galyautdinov M.F., Kurbatova N.V., Valeev V.F., Vorob'ev V.V., i dr. Sozdanie difraktsion-noy reshetkina almaznoy podlozhke implantatsieyionami bora. *Pis'ma v ZhTF* 2017; 43(2): 38-44. (In Russian)

ОПТИМИЗАЦИЯ СПЕКТРА КИНЕТИЧЕСКИХ ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ПУЧКА ИМПУЛЬСНОГО УСКОРИТЕЛЯ ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Егоров, А.В. Полосков, М.А. Серебренников, Г.Е. Ремнев
Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия,
egoris@tpu.ru, poloskovav@tpu.ru,mas48@tpu.ru, remnev@tpu.ru

Работа содержит результаты анализа выделения энергии электронного пучка (дозы) по глубине облучаемого материала в зависимости от спектра кинетических энергий электронов. Восстановлен спектр кинетических энергий электронов до 250 кэВ, обеспечивающий наиболее равномерное (неоднородность менее 1%) распределение дозы по глубине для массовой толщины объекта до 28 мг/см^2. Эффективность использования по сравнению с моноэнергетическим пучком 250 кэВ увеличилась с 65 до 75%. Полученный спектр отличается наличием низкоэнергетических электронов и подобен спектру пучка субмикросекундного электронного ускорителя на основе импульсного трансформатора. Результаты могут быть использованы при построении технологической линии объемной обработки материалов на основе импульсных и непрерывных ускорителей с возможностью корректировки амплитуды ускоряющего напряжения.

Ключевые слова: импульсный электронный пучок; спектр кинетических энергий электронов пучка; моноэнергетический электронный пучок; поглощенная доза; распределение поглощенной дозы по глубине.

OPTIMIZATION OF THE ELECTRON KINETIC ENERGY SPECTRUM OF A PULSED ACCELERATOR BEAM FOR BULK PROCESSING OF MATERIALS

Ivan Egorov, Artem Poloskov, Maksim Serebrennikov, Gennady Remnev
Tomsk polytechnic university, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
egoris@tpu.ru, poloskovav@tpu.ru,mas48@tpu.ru, remnev@tpu.ru

Continuous electron accelerators are most often currently used to build radiation technologies. In bulk processing of materials with monoenergetic electron beams, the maximum absorbed dose is reached in the depth of the material (not on surface). This leads to a decrease in the efficiency of using the energy transmitted by the electron beam. An overexposed region are also produced. This paper contains the results of an analysis of the electron beam energy release (absorbed dose) over the depth of the irradiated material depending on the spectrum of the kinetic energies of the electrons. A method is described for increasing the efficiency of using a beam by adding electrons with a lower kinetic energy to the spectrum. The spectrum of the kinetic energies of electrons to 250 keV was restored, providing the uniform (inhomogeneity less than 1%) dose distribution in depth for the mass thickness of an object made of polyethylene to 28 mg/cm^2. The efficiency of use compared to a 250 keV monoenergetic beam increased from 65 to 75%. The resulting spectrum is characterized by the presence of low-energy electrons and is similar to the spectrum of a beam of a sub-microsecond electron accelerator based on a pulsed transformer. The results can be used to build a technological line for bulk processing of materials based on pulsed and continuous accelerators with the possibility of adjusting the amplitude of the accelerating voltage. For pulsed electron accelerators, a series of pulses with different amplitudes of the accelerating voltage can be used.

Keywords: pulsed electron beam; electron kinetic energy spectrum of the beam; monoenergetic electron beam; absorbed dose; depth distribution of absorbed dose.

Введение

В настоящее время для построения радиационных технологий наибольшее распространение получили источники непрерывных электронных пучков [1, 2]. При объемной обработке материалов в технологическом процессе ключевое значение имеет характеристика, которая оценивает выделение энергии электронного пучка по глубине - поглощенную дозу. Анализ данных литературных источников с теоретическими и эмпирическими оценками показывает, что максимальное выделение энергии происходит на глубине от поверхности (рис. 1) [3, 4]. При практическом использовании электронного пучка для объемной обработки материалов производительность установки определяется областью однородного распределения энергии, а значит и поглощенной дозы, по глубине (рис. 1).

Таким образом, при использовании моноэнергетических пучков непрерывных ускорителей возникают области, как с избыточным, так и с недоста-

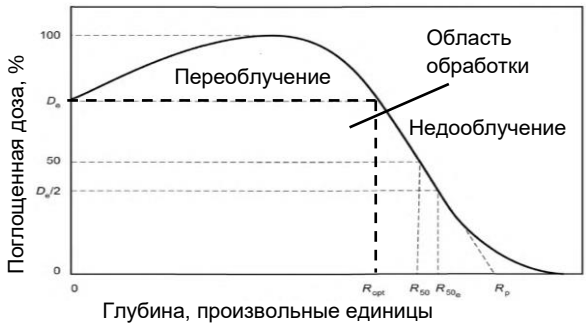


Рис. 1. Типичное (идеализированное) распределение дозы по глубине для электронного пучка в однородном материале, состоящем из элементов с низким атомным номером

Fig. 1. Typical (idealized) depth dose distribution for an electron beam in a homogeneous material with a low atomic number

точным значением поглощенной дозы, что снижает область эффективной обработки. Для снижения влияния описанного эффекта используют системы двухстороннего облучения материала.

Настоящая работа рассматривает вариант изменения области обработки с помощью корректирования спектра кинетических энергий электронов пучка. Предлагается использовать электронные пучки со сложным спектром кинетических энергий электронов для дополнительного выделения энергии в приповерхностных областях материала. Такой эффект может быть получен при использовании импульсных ускорителей электронов, построенных на основе импульсного трансформатора, а также при воздействии пучков, ускоренных при разном значении амплитуды ускоряющего напряжения.

Методика проведения исследований

Для оптимизации спектра кинетических энергий для объемного облучения материалов использовали опубликованные данные литературных источников для моноэнергетических электронных пучков с дискретным значением кинетических энергий [5]. Оптимизация проводилась путем расчета пропорций электронов с разными кинетическими энергиями в составе пучка. Полученный электронный пучок, с оптимизированным спектром, сравнивался с восстановленным спектром кинетических энергий электронов пучка для импульсного ускорителя электронов Астра-М [6].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведено семейство кривых выделения энергии по глубине для моноэнергетических пучков [5] и для пучка с оптимизированным энергетическим спектром. В качестве объекта использовали мишень из полиэтилена.

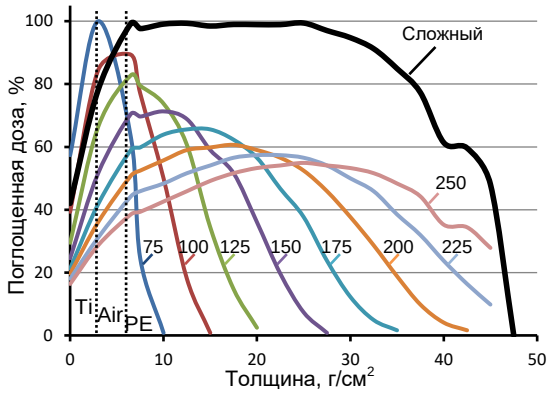


Рис. 2. Распределение дозы по глубине полиэтиленовой мишени (PE) для электронов с разной кинетической энергией (указаны цифрой, кэВ), с учетом фольги 6 мкм выпускного окна (Ti) и воздушного промежутка 25 мм до мишени (Air).

Fig. 2. The dose distribution over the depth of the polyethylene target (PE) for electrons with different kinetic energies (indicated by the number, keV), taking into account the outlet window 6 μm foil (Ti) and the air gap 25 mm to the target (Air).

Кривые на рис. 2 учитывают выделение энергии в фольге выпускного окна толщиной 6 мкм и в воздушном промежутке до обучаемого объекта. Оптимизированный спектр кинетических энергий электронов в пучке был получен сложением кривых для моноэнергетических электронных пучков с разными пропорциональными коэффициентами, приведенными на рисунке 3. Однородность распределения по глубине, определяющая эффективность использования пучка электронов, оценивалась по отношению площади под кривой к площади прямоугольника с уровнем энерговыделения достигнутым на поверхности мишени (рис. 1). Для электронного пучка со сложным составом спектра кинетических энергией получено, что выделение порядка 10% энергии электронного пучка в области кинетических энергий 75-150 кэВ, при максимальной кинетической энергией 250 кэв, позволяет увеличить эффективность использования энергии пучка с 65% до 75%. Кроме того, применение пучка со сложным составом спектра позволяет на заданной глубине от поверхности материала, например, до 28 мг/см^2 на рис. 2, получить неоднородность дозы менее 1 %.

Кривая коэффициентов пропорциональности распределения электронов с разными кинетическими энергиями в пучке может быть представлена как спектр кинетических энергий в относительных единицах и приведена на рис. 3.

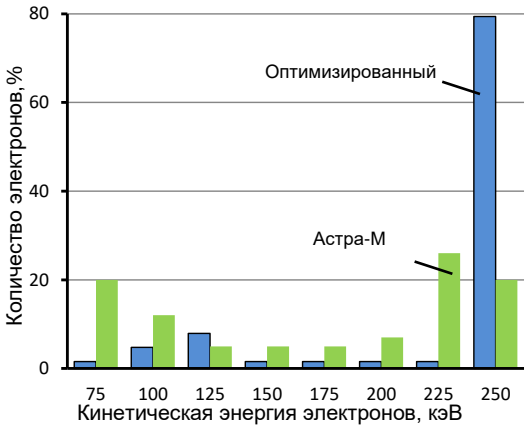


Рис. 3. Спектр кинетических энергий электронов

Fig. 3. Kinetic energy spectrum of electrons

Сравнение полученной кривой с восстановленным спектром кинетических энергий электронов пучка импульсного ускорителя Астра-М [6] показывает возможность генерации пучков со спектром подобным оптимизированному для объемной обработки материалов. Наличие низкоэнергетической составляющей в пучке электронов ускорителя на основе импульсного трансформатора является особенностями его работы. Генератор ускорителя позволяет формировать импульсы ускоряющего напряжения 250-450 кВ с частотой повторения до 50 имп./с [7]. Ускоритель используется для решения научных и практических задач [8, 9].

Технически достигнуть оптимального распределения энергии электронного пучка по глубине для объемной обработки материалов можно оптимизацией формы импульса ускоряющего напряжения, увеличивая пропорцию электронов с высокой кинетической энергией. Кроме того, возможно форми-

рование сложного спектра из последовательных импульсов ускоряющего напряжения с разной амплитудой. Последний способ легко реализуется, в том числе в автоматическом режиме, при использовании современных источников зарядки первичных накопителей и трансформаторных схем генерации импульсов ускоряющего напряжения.

Заключение

Показан способ обеспечения высокой однородности обработки материалов электронным пучком, в состав которого входят электроны с разными кинетическими энергиями для корректировки дозы на необходимой глубине. Для полиэтиленовой мишени восстановлен спектр электронов пучка, обеспечивающий разброс поглощенной дозы менее 1% по глубине до 28 мг/см^2. Спектр кинетических энергий, подобный оптимизированному, может быть получен при использовании электронного ускорителя на основе импульсного трансформатора, обеспечивающего наличие низкоэнергетических электронов в пучке. Также для получения требуемого спектра может быть использована серия импульсов с разной амплитудой ускоряющего напряжения.

Работа выполнена при поддержке Томского политехнического университета и с использованием средств гранта РНФ 18-79-00261.

Библиографические ссылки

1. Cleland M. Industrial applications of electron accelerators, «CAS - CERN Accelerator School and KVI: Specialised CAS Course on Small Accelerators», Proceedings. (24 May – 2 Jun, 2005), Zeegse, The Netherlands, 2005. 383–416.
2. Chmielewski A.G, Haji-Saeid M. Radiation technologies: Past, present and future. *Radiation Physics Chemistry*. 2004; 71(1–2): 17–21.
3. ГОСТ 34157 2017 Руководство по дозиметрии при обработке пищевых продуктов электронными пучками и рентгеновским (тормозным) излучением (ISO/ASTM 51431:2005, NEQ).
4. Svensson H., Almond P., Brahme A., Dutreix A., Leetz H.K. Report 35, Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements. Bethesda, Maryland, U.S.A. p. 166.
5. Cleland M. R., Galloway R. A., Berejka A. J. Energy dependence of electron beam penetration, area throughput rates and electron energy utilization in the low-energy region. *Nuclear Instruments Methods Physisc Research Section B Beam Interaction with Materials Atoms*. 2007; 261(1-2 SPEC. ISS.): 94–97.
6. Egorov I, Remnev G, Poloskov A, Serebrennikov M. Effect of emission current delay on the efficiency of electron beam production. *Vacuum* [Internet]. 2017; 1–5.
7. Ремнев Г.Е., Егоров И.С., Кайканов М.И., Канаев Г.Г., Луконин Е.И., Нашилевский А.В., и др. Частотно-импульсный электронный ускоритель для радиационных технологий. В кн. Кадыржанов К. К., редактор. Материалы 8-ой международной конференции «Ядерная и радиационная физика». (20-23 сентября 2011 г.), г. Алма-Ата. Алма-Ата: Институт ядерной физики национального ядерного центра Республики Казахстан; 2011. 549-555.
8. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V. et. al. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2012; 55(10): 61-64.
9. Mostovshchikov A. V., Ilyin A. P., Egorov I.S., Ismailov D. V. Thermal Stability of Iron Micro- and Nanopowders after Electron Beam Irradiation. *Key Engineering Materials*. 2016; 712: 60–64.

References

1. Cleland M. Industrial applications of electron accelerators, «CAS - CERN Accelerator School and KVI: Specialised CAS Course on Small Accelerators», Proceedings. (24 May – 2 Jun, 2005), Zeegse, The Netherlands, 2005. 383–416.
2. Chmielewski A.G, Haji-Saeid M. Radiation technologies: Past, present and future. *Radiation Physics Chemistry*. 2004; 71(1–2): 17–21.
3. GOST (Government standard) 34157 2017 Rukovodstvo po dozimetrii pri obrabotke pishchevykh produktov elektronnymi puchkami i rentgenovskim (tormoznym) izlucheniem [Guidelines for dosimetry in the processing of food products by electron beams and x-ray (bremsstrahlung) radiation] (ISO/ASTM 51431:2005, NEQ) (in Russian).
4. Svensson H., Almond P., Brahme A., Dutreix A., Leetz H.K. Report 35, Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements. Bethesda, Maryland, U.S.A. 166 p.
5. Cleland M. R., Galloway R. A., Berejka A. J. Energy dependence of electron beam penetration, area throughput rates and electron energy utilization in the low-energy region. Nuclear Instruments Methods Physisc Research Section B Beam Interaction with Materials Atoms. 2007; 261(1-2 SPEC. ISS.): 94–97.
6. Egorov I., Remnev G., Poloskov A., Serebrennikov M. Effect of emission current delay on the efficiency of electron beam production. *Vacuum* [Internet]. 2017; 1–5.
7. Remnev G.E., Egorov I.S., Kaykanov M.I., Kanaev G.G., Lukonin E.I., Nashilevskiy A.V., et. al. Chastotno-impul'snyy elektronnyy uskoritel' dlya radiatsionnykh tekhnologiy [Pulsed electron accelerator for radiation technology]. Kadyrzhanov K. K., editor. «Yadernaya i radiatsionnaya fizika», Proceedings. (20 - 23 of September, 2011), Alma-Ata. Alma-Ata: The Institute of Nuclear Physics of National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan; 2011; 549-555. (in Russian).
8. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V. et. al. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika.* 2012; 55(10): 61-64.
9. Mostovshchikov A. V., Ilyin A. P., Egorov I.S., Ismailov D. V. Thermal Stability of Iron Micro- and Nanopowders after Electron Beam Irradiation. *Key Engineering Materials*. 2016; 712: 60–64.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ, ИНИЦИИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия,
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

Представлены результаты, показывающие возможность осуществления процесса инициируемого и контролируемого электронным пучком ионного травления поверхности алюмооксидной керамики, расположенной на дне диэлектрической полости, в области давлений среднего вакуума. Исследования поверхности образца бесконтактным профилометром показали значительное снижение ее шероховатости в области взаимодействия с пучком. Следов потемнения либо оплавления поверхности керамики в области взаимодействия с пучком не зафиксировано, что свидетельствует об уносе вещества под действием ионной бомбардировки без существенного теплового воздействия.

***Ключевые слова*:** электронный пучок; ионное травление; средний вакуум; травление поверхности диэлектриков.

ON THE POSSIBILITY OF ION ETCHING INITIATED BY ELECTRON BEAM

Denis Zolotukhin, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

The presented results demonstrate the possibility of carrying out the process of electron-beam initiated and controlled ion etching of the surface of alumina ceramics, located at the bottom of the dielectric cavity, in medium vacuum. Studies of the surface of the sample with a non-contact profilometer showed a significant decrease in its roughness in the area of interaction with the beam. No traces of darkening or melting of the ceramic surface in the area of interaction with the beam were recorded, which indicates the removal of the substance under the action of ion bombardment without any significant thermal effects.

Keywords: electron beam; ion etching; medium vacuum; surface etching of dielectrics.

Введение

Начиная с 90-х годов прошлого века в лаборатории плазменной электроники ТУСУР были проделаны работы, направленные на разработку оригинального форвакуумного плазменного электронного источника, способного функционировать в области давлений среднего вакуума 1-100 Па [1]. Известные к тому времени источники электронов функционировали в области, ограниченной верхним пределом давления ниже 0.1 Па.

Отличительной особенностью источников, функционирующих в диапазоне давлений среднего вакуума, является генерация плотной пучковой плазмы (до 10^{10} $см^{-3}$) в области транспортировки электронного пучка. Наличие этой плазмы обеспечивает практически полную нейтрализацию отрицательного заряда, наносимого электронным пучком на изолированную мишень [2]. Данный факт позволил осуществить обработку диэлектриков без использования дополнительных мер по нейтрализации заряда на их поверхности. В дальнейшем был создан ряд источников электронов с различной конфигурацией электронного пучка (коаксиальный, ленточный), функционирующих как в постоянном, так и в импульсном режиме.

Форвакуумные плазменные источники успешно используются для электронно-лучевой сварки диэлектрических деталей, пайки металлокерамических соединений, формирования покрытий, обладающих высокими изоляционными свойствами и повышенной твердостью, а также для ионно-ассистированного азотирования поверхности металла [3].

В указанных выше процессах электронный пучок используется как нагреватель либо испаритель, а генерируемая им плазма как нейтрализатор заряда либо инициатор плазмохимической реакции. Свойство пучка приносить электрический заряд в представленных выше процессах и заряжать таким образом обрабатываемую поверхность диэлектрика до определенного отрицательного потенциала ранее считалось нежелательным эффектом.

Эффект зарядки поверхности обрабатываемого образца электронным пучком может оказаться весьма полезным для организации травления поверхности диэлектрической мишени ионами пучковой плазмы. В среднем вакууме для осуществления ионного травления электронный луч уже использовался [4], но только в качестве генератора пучковой плазмы. Травление проходило в газах $Ar+SF_6$, O_2+SF_6, SF_6 за счет распыления ионами пучковой плазмы, энергия которых задавалась ВЧ генератором.

Авторы [5] показали, что в диапазоне давлений среднего вакуума при инжекции непрерывного электронного пучка внутрь диэлектрической полости энергия ионов, бомбардирующих ее дно, может быть весьма значительна ввиду большой разности потенциалов (сотни – тысячи вольт) между плазмой и этим дном.

В настоящей работе представлены результаты, показывающие возможность осуществления процесса ионного травления поверхности инициируемого и контролируемого электронным пучком в области давлений среднего вакуума поверхности

алюмооксидной керамики, расположенной на дне диэлектрической полости.

Методика и техника эксперимента

На дно кварцевой полости *3* размещался образец *4*, изготовленный из фрагмента алюмооксидной керамики размером 2×2 см^2 (рис. 1). Плазменный источник электронов формировал пучок электронов *1* с энергией 3.5 кэВ и током 100 мА. Пучок электронов инжектировался в кварцевую полость и частично попадал на фрагмент алюмооксидной керамики.

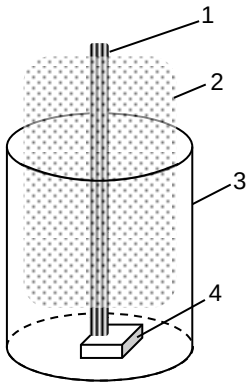


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – электронный пучок; 2 – пучковая плазма; 3 – кварцевая полость; 4 – фрагмент алюмооксидной керамики

Fig. 1. Schematic of the experiment: 1 – electron beam; 2 – beam plasma; 3 – quartz flask; 4 – alumina ceramics

Энергия и ток пучка выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, минимизировать тепловое воздействие электронного пучка на поверхность фрагмента алюмооксидной керамики, с другой стороны, обеспечить потенциал поверхности керамики в месте их взаимодействия на уровне 500 В и выше. Генерируемая в условиях форвакуума пучковая плазма *2* являлась источником ионов, бомбардирующих поверхность керамики.

В качестве рабочего газа использовался аргон. Напуск аргона осуществлялся непосредственно в вакуумную камеру. Для минимизации влияния на процесс травления газов остаточной атмосферы (кислород, углерод и вода), камера предварительно откачивалась до давления порядка 0.01 Па высоковакуумным турбомолекулярным насосом Edwards Next 3000. Затем осуществлялась подача аргона до давления 2.5 Па.

При неизменных параметрах эксперимент продолжался в течение 3 часов, после чего источник пучка выключался, и все элементы установки остывали в вакууме в течение 8 часов. После извлечения фрагмента из камеры следов оплавления или изменения цветового оттенка поверхности керамики (по сравнению с исходным образцом) не зафиксировано.

Анализ профиля поверхности керамики осуществлялся на трехмерном бесконтактном профилометре MicroMeasure 3D Station.

Результаты и их обсуждение

Исследования поверхности образца бесконтактным профилометром показали значительное снижение ее шероховатости в области взаимодействия с пучком (рис. 2, область внутри овала). Стоит отметить, что значение шероховатости R_a части поверхности образца, не подверженной воздействию электронного пучка, совпадает со значением шероховатости исходной керамики, и составляет порядка 5 мкм. Значение шероховатости R_a области взаимодействия с пучком электронов составляет порядка 2 мкм.

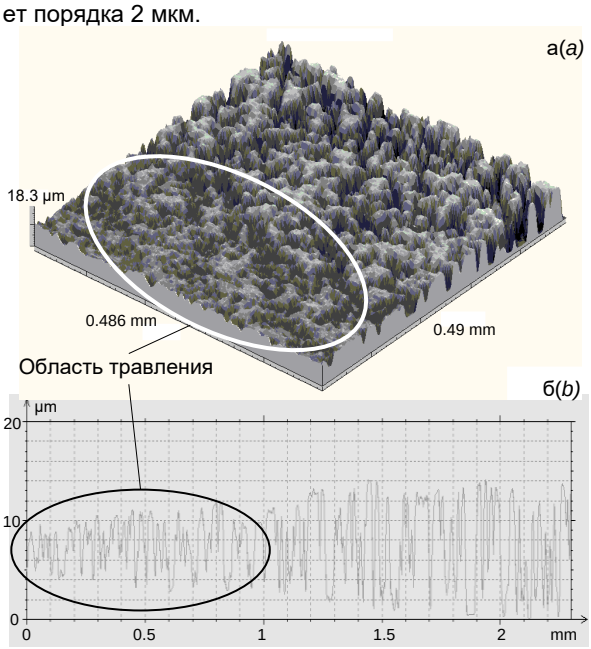


Рис. 2. Профиль поверхности алюмооксидной керамики после травления: а – 3D профиль; б – 2D профиль

Fig. 2. Surface profile of alumina ceramics after etching: (a) - 3D profile; (b) - 2D profile

Наблюдаемый эффект можно объяснить в рамках следующих соображений. В отсутсвии облучения поверхности диэлектрика непрерывным электронным пучком энергия (в эВ) однозарядных ионов (преобладающих в пучковой плазме в среднем вакууме) определяется преимущественно температурой плазменных электронов, и, поэтому, определяется разностью потенциалов между плазмой и диэлектриком, численно равной плавающему потенциалу: $e\Delta\varphi_{fl} = kT_e \ln\left(\sqrt{M_i/2\pi m_e}\right)/2$ [6]. При инжекции электронного пучка в замкнутую диэлектрическую полость [7] удаление заряда из ее объема затруднено, поэтому потенциал дна полости будет формироваться преимущественно за счет приходящих на него пучковых электронов, и область максимального значения отрицательного потенциала будет совпадать с отпечатком пучка.

Необходимость компенсации избыточного заряда ионами плазмы приводит к увеличению протяженности ионного слоя вблизи дна полости, что, в свою очередь, приводит к росту разности потенциалов *U* между облучаемым пучком участком дна полости и плазмой до величин порядка сотен вольт [5, 7]. Таким образом, плотность энергии ионов, приходящаяся на единицу площади керамики в единицу времени, будет в $\eta = j_i\left(\Delta\varphi_{fl} + U\right)/j_i\Delta\varphi_{fl}$ раз больше на участках, непосредственно облуча-

емых пучком электронов и, следовательно, отделенных повышенной разностью потенциалов *U* от плазмы, при одной и той же концентрации придонной плазмы (рис. 3).

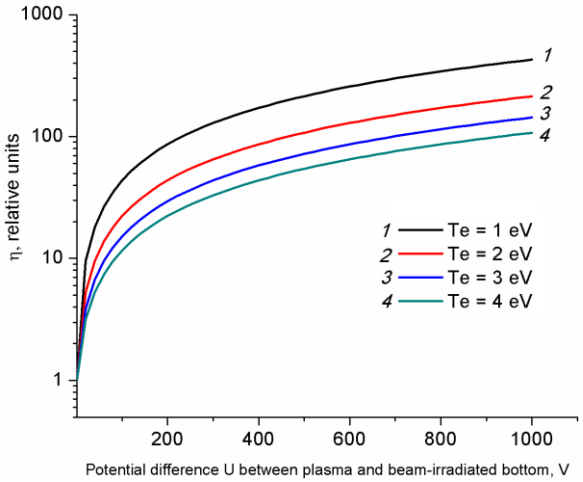


Рис. 3. Зависимость η от величины *U* при разных значениях температуры плазменных электронов

Fig. 3 Dependence of η on *U* for different values of electron temperature in beam plasma

Из рис. 3 следует, что, чем меньше температура электронов плазмы и выше разность потенциалов *U*, тем значительнее доля плотности энергии ионов, ускоренных разностью потенциалов *U*, обусловленной электронным пучком. Это позволяет предположить возможность осуществления режима сканирующего ионного травления поверхности диэлектрика в результате сканирования его поверхности сфокусированным электронным пучком в среднем вакууме.

Заключение

Показана возможность ионного травления поверхности диэлектрика, инициируемого электронным пучком в области давлений среднего вакуума.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703002 р_мол_а.

Библиографические ссылки

1. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. *Laser and Particle beams* 2008; 26(4): 619-635.
2. Бурдовицин В.А., Климов А.С., Окс Е.М. О возможности электронно-лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений. *Письма в ЖТФ* 2009; 35(11): 61-66.
3. Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Yu.G., Zolotukhin D.B., Zavadsky S.M. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface & Coatings Technology* 2019; 358: 726-731.
4. Leonhardt D., Walton S.G., Muratore C., Fernsler R.F., Meger R.A. Etching with electron beam generated plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films* 2004; 22(6): 2276-2283.
5. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. On the role of secondary electrons in beam plasma generation inside a dielectric flask by fore-vacuum plasma-cathode electron source. *Physics of Plasmas* 2017; 24(9): 093502.
6. Chen F.F., Arnush D. The floating potential of cylindrical Langmuir probes. *Physics of Plasmas* 2001; 8(11): 5051-5052.
7. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures. *Plasma Sources Science and Technology* 2016; 25(1): 015001.

References

1. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. *Laser and Particle beams* 2008; 26(4): 619-635.
2. Burdovitsin, V.A., Klimov, A.S., Oks, E.M. On the possibility of electron-beam processing of dielectrics using a forevacuum plasma electron source. *Technical Physics Letters* 2009; 35(6): 511-513.
3. Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Yu.G., Zolotukhin D.B., Zavadsky S.M. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface & Coatings Technology* 2019; 358: 726-731.
4. Leonhardt D., Walton S.G., Muratore C., Fernsler R.F., Meger R.A. Etching with electron beam generated plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films* 2004; 22(6): 2276-2283.
5. Burdovitsin, Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. On the role of secondary electrons in beam plasma generation inside a dielectric flask by fore-vacuum plasma-cathode electron source. *Physics of Plasmas* 2017; 24(9): 093502.
6. Chen F.F., Arnush D. The floating potential of cylindrical Langmuir probes. *Physics of Plasmas* 2001; 8(11): 5051-5052.
7. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures. *Plasma Sources Science and Technology* 2016; 25(1): 015001.

ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия,
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

Описан эксперимент и приведены экспериментальные результаты по осаждению защитных углеродсодержащих покрытий на внутреннюю поверхность диэлектрической полости в результате возбуждения внутри нее пучково-плазменного разряда, вызванного инжекцией непрерывного электронного пучка энергией 3 кэВ и током 50 мА в среднем вакууме (10 Па). Рабочим газом служила смесь аргона и ацетилена, электронный пучок формировался непрерывным форвакуумным плазменным источником электронов на основе тлеющего разрядом с полым катодом. Внутри диэлектрической полости отсутствовали какие-либо электроды либо приспособления для нейтрализации инжектируемого отрицательного заряда. Углеродсодержащие покрытия, осажденные на контрольные кремниевые пластинки, размещенные на дне и внутренних стенках полости, исследовались с применением оптического микроскопа и рамановского спектрометра, а масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы – квадрупольным масс-спектрометром RGA-100.

Ключевые слова: углеродсодержащие покрытия; пучково-плазменный разряд; средний вакуум; форвакуумные плазменные источники электронов.

BEAM-PLASMA DEPOSITION OF CARBON-CONTAINING COATINGS ON THE INTERNAL SURFACE OF DIELECTRIC CAVITY

Denis Zolotukhin, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

The article describes an experiment and presents experimental results on deposition of protective carbon-containing coatings on an internal surface of dielectric cavity as a result of ignition inside this cavity the beam-plasma discharge caused by the injection of continuous electron beam with energy of 3 keV and current of 50 mA in medium vacuum (10 Pa). The working gas was the mixture of argon and acetylene, electron beam was formed by a continuous fore-vacuum plasma-cathode electron source based on a glow discharge with hollow cathode. Inside the mentioned dielectric cavity, no electrodes or other devices were placed in order to neutralize the injecting negative charge. The coatings adhesion to the cavity walls was improved by the intensive bombarding by the flow of ions, generated within the beam-produced plasma and accelerated towards the bottom and the sidewalls of the cavity by not only a dc sheath but also by a electromagnetic field induced as a result of the beam-plasma discharge. The carbon-containing coatings, deposited on control silicon plates placed on the bottom and on the internal sidewalls of the cavity, were examined using optical microscope and raman spectroscopy, the mass-to-charge composition of ions in beam plasma was studied by a quadruple mass spectrometer RGA-100.

Keywords: carbon-containing coatings; beam-plasma discharge; medium vacuum; fore-vacuum plasma-cathode electron sources.

Введение

Осаждение углеродсодержащих покрытий, в частности, аморфных алмазоподобных пленок, на внутренние поверхности диэлектрических (стеклянных или полимерных) сосудов [1] активно используется для повышения газо-барьерных свойств и коррозионной стойкости материалов их стенок [2]. Для нанесения такого рода покрытий, как правило, используются ВЧ либо импульсный тлеющий разряды, недостатками которых являются либо необходимость согласования импедансов генератора и плазмы, либо необходимость введения электрода внутрь объема полости, ионное распыление которого неминуемо ведет к загрязнению ее поверхности. Ранее [3] нами был предложен альтернативный метод генерации плазмы в полости путем инжекции в нее непрерывного электронного пучка в диэлектрическую полость при давлениях среднего вакуума, причем без введения внутрь каких-либо электродов. Нейтрализация избыточного заряда в таких условиях становится возможной, благодаря ионному потоку с поверхности плотной пучковой плазмы, создаваемой ионизацией газа ускоренным до 1-10 кэВ электронным пучком, формируемым форвакуумным источником электронов при давлениях 1-15 Па. Такая пучковая плазма в диэлектрической полости обычно имеет повышенную концентрацию и электронную температуру [3]. Эти параметры могут быть еще сильнее увеличены созданием в полости условий, благоприятных для возбуждения и устойчивого существования пучково-плазменного разряда, интенсифицирующего передачу энергии от пучка в плазму за счет коллективных взаимодействий. Таким образом, настоящая работа направлена на изучение возможности осаждения углеродсодержащих покрытий на внутреннюю поверхность диэлектрического сосуда из плазмы пучково-плазменного разряда, возбуждаемого в полости при напуске в рабочую камеру инертного (аргон) и углеродсодержащего (ацетилен) газов при давлениях среднего вакуума (1-15 Па).

Техника и методика эксперимента

Эксперименты проводились на установке, схематично изображенной на рис. 1. Непрерывный электронный пучок *3* создавался форвакуумным плазменным источником электронов [4] на основе тлеющего разряда между полым катодом *1* и анодом *2*, ускорялся напряжением U_a между анодом *2* и экстрактором, и фокусировался магнитной катушкой. Сформированный электронный пучок инжектировался внутрь тонкостенной кварцевой полости *6*, создавая внутри пучковую плазму *4*. Полость была укреплена на манипуляторе, позволяющем отодвигать ее из-под пучка для измерения тока пучка коллектором *8*.

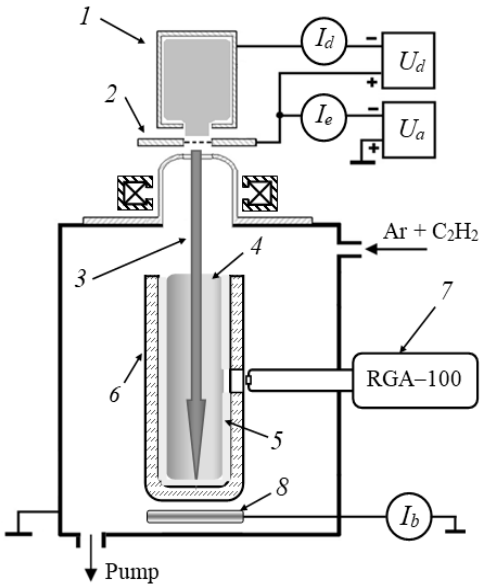


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – полый катод; 2 – анод форвакуумного плазменного источника электронов, 3 – электронный пучок, 4 – пучковая плазма в полости, 5 – углеродсодержащие покрытия, 6 – диэлектрическая полость, 7 – масс-зарядовый анализатор RGA-100, 8 – коллектор

Fig. 1. Experimental setup: 1 – hollow cathode, 2 – anode of the fore-vacuum plasma-cathode electron source, 3 – electron beam, 4 – beam plasma in dielectric cavity, 5 – carbon-containing coatings, 6 – dielectric cavity, 7 – mass-to-charge analyzer RGA-1000, 8 – electron beam collector

Варьированием тока, степени фокусировки и энергии пучка, а также давлением газа, создавались благоприятные условия для зажигания пучково-плазменного разряда внутри полости; его зажигание оценивалось визуально по скачкообразному повышению интенсивности свечения плазмы в области кроссовера пучка. Рабочим газом служила смесь из аргона и ацетилена, поступающая в вакуумную камеру из резервуаров с одинаковым давлением; рабочее давление устанавливалось в диапазоне 10 Па после откачки камеры форвакуумным насосом до предельного давления 1 Па. Масс-зарядовый состав ионов плазмы исследовался модернизированным квадрупольным масс-спектрометром *7* модели RGA-100; входная апертура прибора располагалась напротив отверстия в боковой стенке полости.

Углеродсодержащие покрытия осаждались из газо-плазменной среды на внутреннюю поверхность полости. Анализ покрытий производился с двух кремниевых пластин площадью около 1 $см^2$ каждая, размещенных на дне и посередине боковой стенки внутри полости. Покрытия на пластинах исследовались оптическим микроскопом и рамановским спектрометром.

Результаты и их обсуждение

Масс-зарядовый спектр ионов пучковой плазмы в полости приведен на рис. 2.

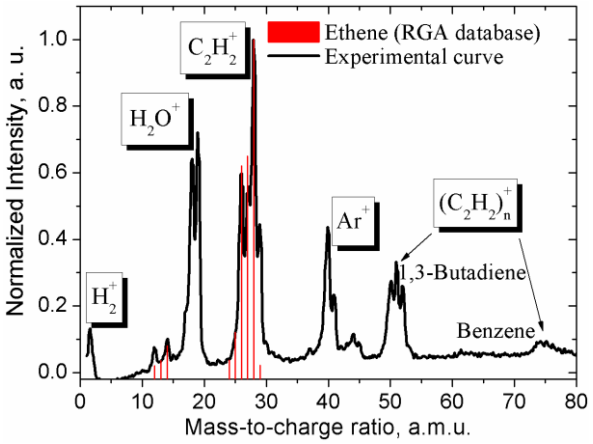
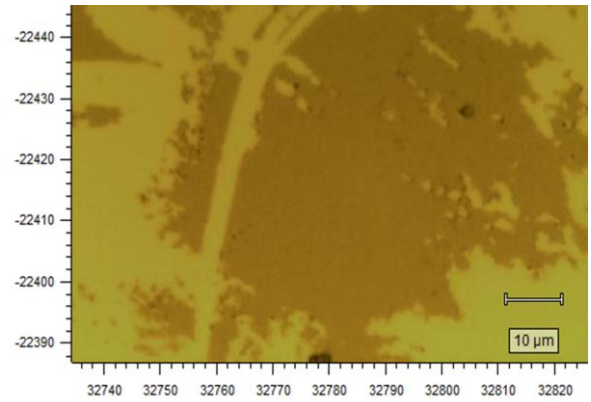


Рис. 2. Масс-зарядовый спектр ионов аргон-ацетиленовой пучковой плазмы в полости. Давление смеси 10 Па, ток пучка 50 мА, энергия пучка 3 кэВ, режим пучково-плазменного разряда (ППР)

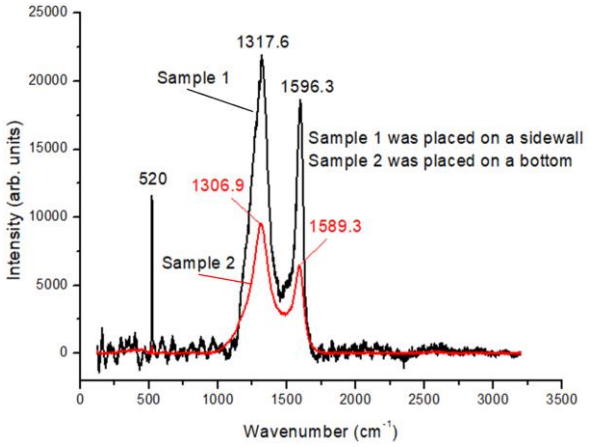
Fig. 2. Mass-to-charge spectra of ions of argon- acetylene beam plasma produced inside a cavity. Gas mixture pressure 10 Pa, beam current 50 mA, beam energy 3 keV, beam-plasma discharge regime

Из рис. 2 видно, что в составе ионной компоненты пучковой плазмы в полости присутствуют однозарядные положительные ионы напускаемых газов: атомов аргона (Ar^+), молекул ацетилена ($C_2H_2^+$) и сопутствующих углеводородов (1,3 бутадиена и бензена), водорода (H_2^+) а также остаточной атмосферы (H_2O^+). При этом главные пики в спектре пучковой плазмы ацетилена полностью совпадают с пиками, имеющимися в базе данных анализатора. Упомянутые ионы углеводородов, будучи ускоренными в придонном и пристеночном слое, а также в поле пучково-плазменного разряда, формируют ускоренный поток по направлению ко дну и стенкам полости, способствуя улучшенной адгезии осаждаемых из плазмы покрытий.

Фотография поверхности, а также рамановский спектр таких покрытий с поверхности кремниевых пластин приведен на рис. 3. Из рис. 3 следует, что в рамановском спектре, помимо сигнала, соответствующему материалу пластин – кремнию (~520 $см^{-1}$) присутствуют характерные для аморфных гидрогенизированных углеродсодержащих пленок пики, а именно D (~1310 $см^{-1}$) и G (~1580 $см^{-1}$) пики [5]. Следует отметить отсутвие пика 2D (~2620 $см^{-1}$), свидетельствующего о наличие заметного количества графеновых слоев; по-видимому, содержание sp-2 кристаллических структур в этих аморфных пленках незначительно.



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 3. Результаты исследования углеродсодержащих покрытий: а – фотография поверхности; б – рамановский спектр. Покрытия осаждены на пластины, размещенные (1) – на боковой стенке, и (2) – на дне полости

Fig. 3. Results of study of carbon-containing coatings: *a* – photo of the coating surface; *b* – raman spectrum. The coatings were deposited on silicon plates, placed (1) – on a sidewall, and (2) – on a bottom of the cavity

Заключение

Углеродсодержащие защитные покрытия могут быть успешно осаждены на поверхности диэлектрических полостей из плазмы пучково-плазменного разряда, возбуждаемого внутри инжекцией непрерывного пучка форвакуумного источника электронов в среднем вакууме (около 10 Па), причем без применения специальных устройств для нейтрализации инжектируемого в полость заряда, или для сообщения ионам дополнительной энергии. Для характеризации полезных свойств этих покрытий (газо-барьерные свойства, износостойкость, повышенная твердость) необходимы дальнейшие исследования.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ), грантом № 18-38-00009 мол_а.

Библиографические ссылки / References

1. Deilmann M., Halfmann H., Steves S., Bibinov N., Awakowicz P. Silicon Oxide permeation barrier coating and plasma sterilization of PET bottles and foils. *Plasma Process. Polym.* 2009; 6: S695–S699.
2. Sakudo N., Ikenaga N., Ikeda F., Nakayama Y., Kishi Y., Yajima Z. Simultaneous sterilization with surface modification of plastic bottle by plasma-based ion implantation. AIP Conference Proceedings. 2011; 1321(266): 266-269.
3. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015; 25 (2): 015001.
4. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. *Laser and particle beams* 2008; 26(4): 619-635.
5. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*. 2002; 37: 129-281.

СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

И.И. Лебедев, Н.В. Смольников, М.Н. Аникин, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, 634034 Томск, Россия
iil@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, amn@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

Работа посвящена освещению результатов проектирования установки для легирования монокристаллического кремния диаметром 203 мм и длиной 500 мм, планируемую к установке на пустующем месте бассейна реактора ИРТ-Т. Показаны результаты моделирования блока замедлителя, фильтра тепловых нейтронов, оптимизации активной зоны и процесса облучения слитка. Приведены расчётные данные по достигаемым параметрам установки: качеству легирования, производительности, величине наведенной активности образца и влиянию на безопасность эксплуатации реактора ИРТ-Т.

В докладе представлены температурные и нейтронно-физические параметры облучения монокристаллического кремния, обоснована конструкция облучательного устройства и показаны способы изменения регламент эксплуатации реактора ИРТ-Т для повышения производительности установки.

Ключевые слова: кремний; нейтронно-трансмутационное легирование; ядерный реактор; ядерное легирование, радиация.

FACILITY CREATION FOR LARGE-DIAMETER MONOCRYSTAL SILICON DOPING

I.I. Lebedev, N.V. Smolnikov, M.N. Anikin, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634034 Tomsk, Russia
iil@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, amn@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

The paper presents the results of a study of the possibility of creating a facility for the doping of large-diameter monocrystal silicon at the pool-type research reactor IRT-T.

It is proved in the work that in the empty place of the reactor basin it is possible to create a new installation. Charateristics of the irradiated silicon: diameter - 203 mm, length - 500 mm.

The paper presents the result of neutron calculation of three block options: graphite, beryllium and heavy water. The design of the reflector unit and thermal neutron filter is reasonable. It is shown that the use of graphite is economically justified.

The article proves nuclear and radiation safety when using the installation. The total value of positive reactivity from the installation of a graphite block is not more than 0.65 βeff. The value of the introduced positive reactivity is not more than 0.07 βeff. It is shown that the materials of the ingot and the container are practically not activated by neutrons, and surface contamination can be washed away with chemical solutions.

In this paper, two ways to improve plant performance were considered: re-compensation of control and protection rods and change in the core fuel layout. The use of two methods at the same time will increase the plant capacity by 17-25%.

Keywords: silicon; neutron transmutation doping; nuclear reactor; radiation.

Введение

На реакторе ИРТ-Т Национального исследовательского Томского политехнического университета проводятся исследования в области облучения слитков монокристаллических полупроводникового с 1987 года. Один из касательных каналов (ГЭК-4) с 1989 года используется для облучения слитков кремния диаметром до 5 дюймов (~127 мм) и длиной до 750 мм. Плотность потока тепловых нейтронов в этом канале достигает $1.95 \cdot 10^{13}$ н/см^{2}с. В настоящем докладе представлены результаты НИОКТР по созданию дополнительного облучательного канала, для нейтронно-трансмутационного легирования кремния диаметром до 8 дюймов.

Бассейновый реактор ИРТ-Т, был введен в эксплуатацию в 1967 году. После масштабной модернизации 1984 года, его мощность была увеличена до 6 МВт. Активная зона реактора представляет собой прямоугольную призму, набранную из 20 тепловыделяющих сборок типа ИРТ-3М (12 восьмитрубных и 8 шеститрубных), окруженных блоками бериллиевого отражателя. Справа от зоны установлена внутренняя тепловая сборка из блоков бериллия. В качестве замедлителя, теплоносителя и верхней биологической защиты используется обессоленная вода. Боковая биологическая защита представляет собой бак из слоя стали, алюминия и тяжелого бетона [1].

В настоящее время исследовательские реакторы во всем мире получают запросы от производителей силовой электроники и полупроводникового сырья на легированные пластины монокристаллического кремния большого (>200 мм) диаметра. Согласно отчету МАГАТЭ, некоторые мировые установки (OPAL, FRM-II, BR2) освоили технологии облучения и послереакторной обработки подобных слитков. На других, в том числе, ИРТ-Т, ведутся работы по модернизации существующих экспериментальных устройств.

Конструкция установки

После масштабной модернизации реактора ИРТ-Т, проведенной в 2014-2015 годах, и продления эксплуатационного ресурса установки до 2035 года, были проведены маркетинговые исследования рынка полупроводниковых материалов и поставлена задача освоить технологию легирования слитков кремния диаметром до 203 мм и длиной 500 мм. Поскольку существующие каналы имеют

максимальный диаметр 150 мм, было принято решение о создании нового устройства – вертикального экспериментального канала в пустующем пространстве бака реактора, на месте существовавшего ранее генератора активности [1].

Рассматривалось три варианта материала (рис. 1) замедлителя для формирования спектра нейтронного потока, оптимального для легирования кремния: металлический бериллий, тяжелая вода и графит. С точки зрения технологичности (стоимости, легкости в обработке и обслуживании) установки наиболее приемлемым вариантом было использование графита.

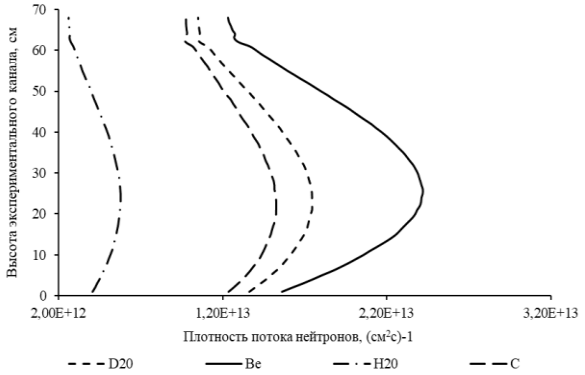


Рис. 1. Сравнение различных замедлителей нейтронов для установки легирования кремния

Fig. 1. Comparison of various neutron moderators for silicon doping facility

При этом необходимо принять во внимание тот факт, что избыток тепловых нейтронов в центральной части все равно требует выравнивания, поэтому преимущества бериллия или тяжелой воды практически нивелируются в реальной установке.

Размер графитового блока в поперечном сечении 50х50 см, высота равна высоте активной зоны – 60 см.

Величина вносимой дополнительной реактивности 0.65 β_{eff}, величина возмущений от введения слитка кремния в полость блока не более 0.07 β_{eff}. На основании этих значений можно утверждать, что установка не несет опасности с точки зрения ядерной безопасности.

В отличии от существующей установки, функционирующей на канале ГЭК-4 [2], продольное движение в вертикальном канале организовать невозможно, поэтому необходимо разработать фильтр для выравнивания нейтронного поля в аксиальном направлении. В расчетах, проводимых совместно со специалистами АО «НИКИЭТ», было принято решение использовать фильтр из металлического гафния, установленного таким образом, чтобы затенять часть слитка кремния в области повышенного потока тепловых нейтронов. В настоящий момент, разработано три варианта конструкции фильтрующих элементов, возможных для установки в новом блоке: в виде пластины с изменяющейся толщиной, в виде решетки для частичного затенения центра слитка и в виде полос переменной ширины. Окончательный выбор варианта фильтра будет осуществлен после монтажа основной части блока и проведения подтверждающих измерений.

Оптимизация активной зоны

В работе были рассмотрены два способа повышения производительности установки: перекомпенсация стержней управления [2] и защиты и изменение топливной загрузки активной зоны. Применение двух методов одновременно позволит увеличить производительность установки на 17-25 %.

Существует два варианта компоновки активной зоны с точки зрения размещения «свежих» ТВС: в первом случае, «свежие» сборки размещаются со стороны экспериментального канала, тем самым повышая интегральную плотность потока нейтронов, во втором случае, со стороны облучательной установки размещаются сборки с большей глубиной выгорания, снижающие поток в целом, но приводящие к выравниванию профиля потока, падающего на поверхность графитовой призмы [3-4].

Радиационная безопасность

В процессе облучения материалы экспериментального образца и облучательной установки накапливают так называемую наведенную активность – образование радиоактивных веществ, обусловленное взаимодействием ядер вещества с нейтронами.

Согласно концепции установки веществами, контактирующими с окружающей средой, являются алюминий (в виде специального реакторного сплава САВ-1 либо сплавов марки АД1) и кремний.

Природный алюминий состоит из одного изотопа Al-27, который имеет крайне малое (менее 1 барна) сечение поглощения нейтронов во всем диапазоне энергетического спектра реакторного излучения.

При захвате Al-27 образуется короткоживущий β-активный изотоп Al-28 с периодом полураспада 134.48 секунды, который в результате эмиссии электрона превращается в Si-28, являющийся стабильным изотопом.

Наибольший вклад в величину радиоактивности вносят примеси, входящие в состав алюминиевого сплава: кремний 0.3 %, железо 0.3 %, медь 0.05 %, марганец 0.025 %, магний 0.05 %, цинк 0.1 %, титан 0.15 %.

Сечения (n,γ)-реакции на тепловых нейтронах, периоды полураспада наиболее активных примесей титана, марганца и меди, а также энергия испускаемых ими бета-частиц представлены в таблице 1.

Таблица 1. Информация об основных примесях алюминиевых сплавов [4]

Table 1. Information on the main impurities of aluminum alloys)

Изотоп	Сечение ($n_{т.}$,γ)-реакции	Период полураспада	Энергия β-частица
^{50}Ti	$\sigma_{т.н}$ = 0.18 б	$T_{1/2}$= 5.8 мин	2.47 МэВ
^{55}Mn	$\sigma_{т.н}$ = 13.3 б	$T_{1/2}$= 2.6 ч	3.69 МэВ
^{65}Cu	$\sigma_{т.н}$ = 3.85	$T_{1/2}$= 5.1 мин	2.64 МэВ

Радиоактивность, вызванная облучением самого слитка кремния, складывается из образования радиоактивных изотопов кремния-31, и радиоактивного изотопа фосфора-32. Оба изотопа являются короткоживущими и распадаются в течение срока выдержки в хранилище (5-7 дней) до безопасного уровня.

Помимо остаточной радиоактивности от изотопа фосфора-32, на поверхности кремния можно обнаружить загрязнения долгоживущими радиоактивными изотопами. При облучении в реакторах бассейнового типа загрязнения такого рода в отдельных случаях значительно превышает допустимые значения. Это происходит из-за загрязнения теплоносителя продуктами радиоактивного распада.

От поверхностных радиоактивных загрязнений можно избавиться, применив метод химического травления, который обычно используется для удаления небольших количеств материала.

Заключение

В результате выполнения работ была разработана принципиальная конструкция дополнительного канала для облучения кремния диаметром до 203 мм. Показана принципиальная возможность повышения среднего нейтронного потока в экспериментальном канале за счет изменения регламента движения стержней и оптимизации конфигурации активной зоны. Так, в рассматриваемой в расчетах кампании, среднее повышение плотности потока в кремнии составило 20 %.

Показано, что существующая технология является ядерно- и радиационно-безопасной.

Библиографические ссылки

1. Аникин М.Н., Лебедев И.И. Оптимизация нейтронно-физических характеристик бассейнового реактора ИРТ-Т В книге: Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тезисы докладов Двадцать второй Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов: в 3 томах. 2016; 5-6.
2. Shchurovskaya M.V., Alferov V.P., Geraskin N.I., Radaev A.I., Naymushin A.G., Chertkov Y.B., et al. Control Rod Calibration Simulation Using Monte Carlo Code for the IRT-TYPE Research Reactor. *Annals of Nuclear Energy* 2016; 96: 332-343.
3. Дмитриев С.К., Лебедев И.И., Аникин М.Н. Определение оптимальной компоновки активной зоны реактора ИРТ-Т для достижения эффективного облучения слитков кремния большого диаметра. В сборнике научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2017; 102-104.
4. Дмитриев С.К., Золотых Д.Е., Лебедев И.И. Оптимизация конфигурации активной зоны реактора ИРТ-Т для облучения слитков монокристаллического кремния большого диаметра. В сборнике научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”; под редакцией И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. 2018; 117-119.

References

1. Anikin M.N., Lebedev I.I. Optimizatsiya neytron-no-fizicheskikh kharakteristik basseynovogo reaktora IRT-T [Ooptimization of neutron physical characteristics of pool-type IRT-T research reactor]. V knige: Radioelektronika, elektrotekhnika i energetika: tezisy dokladov Dvadtsat' vtoroy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i aspirantov: v 3 tomakh. 2016. S. 5-6. (in Russian).
2. Shchurovskaya M.V., Alferov V.P., Geraskin N.I., Radaev A.I., Naymushin A.G., Chertkov Y.B., et al. Control Rod Calibration Simulation Using Monte Carlo Code for the IRT-TYPE Research Reactor. *Annals of Nuclear Energy* 2016; 96: 332-343.
3. Dmitriev S.K., Lebedev I.I., Anikin M.N. Oprede-lenie optimal'noy komponovki aktivnoy zony reaktora IRT-T dlya dostizheniya effektivnogo ob-lucheniya slitkov kremniya bol'shogo diametra [Feasibility study of increasing effective of reactor core for quality irradiation of silicon of large diameter]. V sbornike nauchnykh trudov XIV Mezhdunarodnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh “Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk”. Natsional'nyy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskiy universitet. 2017; 102-104. (in Russian).
4. Dmitriev S.K., Zolotykh D.E., Lebedev I.I. Optimizatsiya konfiguratsii aktivnoy zony reaktora IRT-T dlya oblucheniya slitkov monokristallicheskogo kremniya bol'shogo diametra [Optimization of reactor core of IRT-T research reactor for irradiation of monocrystalline silicon of large diameter]. V sbornike nauchnykh trudov XV Mezhdunarodnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh “Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk”; pod redaktsiey I.A. Kurzinoy, G.A. Voronovoy. 2018; 117-119. (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ $MnFe_2O_4$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.Н. Мейсак[1), 2)], J. Macutkevic[2)], J. Banys[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем, ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь, dariameysak@gmail.com*
[2)]*Physics Faculty, Vilnius University, Vilnius, Lithuania, 3 Sauletekio Al.*

Серия полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с фиксированной концентрацией многостенных углеродных нанотрубок и различными концентрациями феррита марганца ($MnFe_2O_4$) была изготовлена стандартным методом диспергирования частиц наполнителя в матрице. Диэлектрические свойства композитов исследовались в широком диапазоне температур (30-500 К) на низких частотах (20 Гц – 1 МГц). В изучаемых гибридных композитах наблюдается явный синергетический эффект, заключающийся в достижении электрической перколяции при концентрациях, которая не приводит к проводимости на постоянном токе в соответствующих образцах с одним наполнителем.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; феррит марганца; диэлектрическая спектроскопия; синергетический эффект.

THE $MnFe_2O_4$ NANOPARTICLES INFLUENCE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF MULTIWALL CARBON NANOTUBE BASED EPOXY RESIN COMPOSITES

D. Meisak[1,2)], J. Macutkevic[2)], J. Banys[2)]
[1)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus, dariameysak@gmail.com*
[2)]*Physics Faculty, Vilnius University, 3 Sauletekio Al., Vilnius, Lithuania*

A series of polymer composites based on epoxy resin with a fixed concentration of multiwall carbon nanotubes (0.35 vol. %) and different concentrations of manganese ferrite $MnFe_2O_4$ (0-0.65 vol.%) were produced by the standard procedure for filler dispersion in a polymer matrix. By using dielectric spectroscopy method, the properties of the obtained composites were studied in low frequency range (20 Hz – 1 MHz) and in a wide temperature range (30 - 500 K) in order to identify any synergistic effects. After the addition of a small $MnFe_2O_4$ amount (0.025 vol. %) to the initially non-conductive MWCNT-containing composite, the latter becomes conductive and the absolute value of the conductivity increases by three orders of magnitude. A further increase of $MnFe_2O_4$ concentration reduces the composite conductivity and at maximum investigated concentration (0.65 vol. %) the sample becomes non-conductive. These results reveal that certain relatively small amounts of MnFe2O4 particles contribute to better MWCNT dispersion inside the epoxy resin, while as the bigger ferrite contents decrease the composite conductivity.

Keywords: multiwall carbon nanotubes; manganese ferrite; dielectric spectroscope; synergy effect.

Введение

В настоящее время проводящие полимерные композиты с углеродными и неуглеродными наполнителями достаточно хорошо изучены, благодаря их широкой области применения. Их можно использовать в качестве антистатических материалов, электромагнитных поглотителей, солнечных элементов, биосенсоров, термисторов, токопроводящих покрытий и т. д. [1].

Наиболее важными параметрами, определяющими диэлектрические свойства композитов в широком диапазоне частот, являются тип и концентрация наполнителя, качество его дисперсии и полимерная матрица. В качестве наполнителя многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются очень полезным и перспективным материалом для производства полимерных композитов, поскольку добавление небольшого их количества может сделать композит проводящим, а также сохранить хорошими механические свойства матрицы чистого полимера [2].

Однако с увеличением концентрации нанотрубок в композите может возникнуть проблема отсутствия однородности распределения частиц в полимерной матрице. Кроме того, нанотрубки являются довольно дорогим материалом из-за сложности их изготовления. Следовательно, поиск путей экономии нанотрубок при сохранении их особенных свойств имеет большое значение.

В настоящей работе гибридные эпоксидные композиты, заполненные МУНТ и магнитным нанопорошком $MnFe_2O_4$ (средний диаметр сферических частиц составляет 28 нм), были исследованы с помощью диэлектрической спектроскопии, чтобы найти синергетические эффекты.

Методика эксперимента

Коммерчески доступная эпоксидная смола Epikote 828 была использована в качестве полимерной матрицы. В качестве наполнителей использовали МУНТ, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [3] (рис. 1), и коммерчески доступный нанопорошок феррита марганца ($MnFe_2O_4$) с размером частиц 28 нм [4]. В отличие от МУНТ, феррит марганца легко диспергируется в полимерной матрице, что позволяет получать композиты с высокими объемными концентрациями $MnFe_2O_4$. Для приготовления компо-

зитов использовалась стандартная методика диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице [2]. Исследуемые трехфазные композиты имели фиксированную объемную концентрацию МУНТ 0.35%, в то время как концентрация $MnFe_2O_4$ варьировалась: 0.025, 0.05, 0.35, 0.65% (по объему). Выбранная фиксированная концентрация МУНТ находится ниже порога перколяции, который в образцах с одним наполнителем составляет 0.16 % (по объему), но все же очень близка к нему.

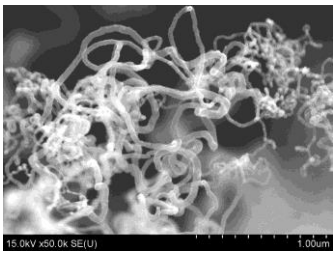


Рис. 1. Изображение многостенных углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии

Fig. 1. Scanning electron microscopy image of multiwall carbon nanotubes

Комплексная диэлектрическая проницаемость образцов исследовалась с помощью измерителя LCR HP4284A в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц, при этом каждое измерение сопровождалось нагреванием до 500 К и охлаждением до 30 К. Для низкотемпературных измерений использовался криостат замкнутого цикла с гелием.

Результаты и их обсуждение

Синергетический эффект в композитах с двумя и более типами наполнителей заключается в достижении перколяции при концентрациях, которые в соответствующих образцах с одним наполнителем не приводят к возникновению таковой. Синергетический эффект успешно наблюдался в гибридных композитах на основе двух углеродных наполнителей (один из которых - МУНТ) [5].

В нашем случае второй наполнитель не углеродный ($MnFe_2O_4$) и для достижения электрической перколяции в соответствующих образцах только с этим типом включений требуется огромная объемная концентрация, близкая к 30%. Поэтому имеет смысл исследовать гибридные композиты с целью уменьшения используемого количества компонент, что как минимум упрощает процесс дисперсии, а в лучшем случае позволяет добиться улучшенных свойств по сравнению с образцами, состоящими из одного наполнителя.

На рис. 2 представлены частотные зависимости проводимости всех исследуемых образцов при комнатной температуре.

Из рис. 2 видно, что изначально образец, заполненный только МУНТ, не является проводящим, поскольку отсутствует частотно-независимое плато на низких частотах. При добавлении некоторого небольшого количества порошка $MnFe_2O_4$ (0.025%) появляется проводимость на постоянном токе, а ее абсолютное значение увеличивается на три порядка. При дальнейшем увеличении концентрации нанопорошка феррита марганца проводимость постоянного тока уменьшается, а критическая частота смещается в сторону меньших частот.

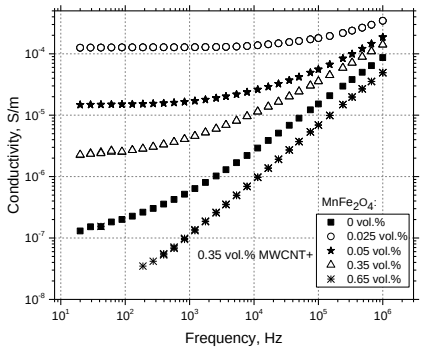


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости гибридных композитов на основе эпоксидной смолы с концентрацией МУНТ 0.35% (по объему) и концентрациями $MnFe_2O_4$ 0-0.65 % (по объему) при комнатной температуре

Fig. 2. Frequency dependence of the electrical conductivity for epoxy resin hybrid composites with 0.35 vol.% MWCNT and 0-0.65 vol.% $MnFe_2O_4$ nanopowder at room temperature

Максимальная 0.65% концентрация приводит к тому, что композит и вовсе становиться не проводящим. Можно заключить, что определенные небольшие количества частиц $MnFe_2O_4$ улучшают диспергирование МУНТ в матрице эпоксидной смоле, и мы наблюдаем явный синергетический эффект.

На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости всех исследуемых образцов на постоянной частоте 272 Гц.

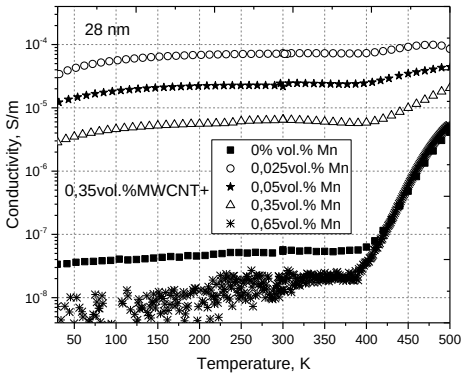


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости гибридных композитов на основе эпоксидной смолы с концентрацией МУНТ 0.35% (по объему) и концентрациями $MnFe_2O_4$ 0-0.65 % (по объему) на частоте 272 Гц

Fig. 3. Temperature dependence of the electrical conductivity for epoxy resin hybrid composites with 0.35 vol.% MWCNT and 0-0.65 vol.% $MnFe_2O_4$ nanopowder at 272 Hz

Температурные зависимости проводимости всех исследуемых композитов имеют вид, который обычно характерен для полимерных композитов ниже и выше порога перколяции для непроводящих и проводящих образцов соответственно [1, 6].

Для композитов ниже порога перколяции (с концентрациями $MnFe_2O_4$ 0 и 0.65 %) проводимость постоянного тока появляется выше температуры

400 К, что связано конечной проводимостью эпоксидной смолы. Для композитов выше порога перколяции (с концентрациями $MnFe_2O_4$ 0.025-0.35 %) наблюдается два характерных участка проводимости постоянного тока. На первом участке (до 400 К) проводимость постоянного тока является практически не зависящей от температуры кривой, и она обусловлена перколяционной сетью, которую наполнители формируют внутри эпоксидной смолы. На втором участке (выше 400 К) проводимость постоянного тока увеличивается с температурой, так как свой вклад начинает вносить эпоксидная смола, аналогично случаю для образцов ниже порога перколяции.

Заключение

Диэлектрические свойства эпоксидных композитов на основе двух типов наполнителей (многостенные углеродные нанотрубки и нанопорошок феррита марганца с размеров сферических частиц 28 нм) исследованы на низких частотах (20 Гц – 1 МГц) в интервале температур от 30 до 500 К. Выявлен явный синергетический эффект между наполнителями. А именно добавление определенных небольших количеств феррита марганца в композит с МУНТ ниже порога перколяции приводит к возникновению проводимости постоянного тока. Такой результат можно объяснить улучшением дисперсии МУНТ в эпоксидной смоле благодаря наличию нанопорошка феррита марганца.

Библиографические ссылки / References

1. Meisak D., Macutkevic J., Bychanok D., Selskis A., Banys J. Broadband dielectric properties of $Fe_2O_3H_2O$ nanorods/epoxy resin composites. *Journal of Nanomaterials* 2019;(9756920).
2. Bychanok D., Gorokhov G., Meisak D., Kuzhir P., Maksimenko S., Wang Y. et al. Design of carbon nanotube-based broadband radar absorber for Ka-band frequency range. *Progress in Electromagnetics Research M* 2017; 53: 9-16.
3. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kudashov A.G., Belavin V.V., Komogortsev S.V. Arrays of carbon nanotubes aligned perpendicular to the substrate: Anisotropy of structure and properties. *Nanotechnologies in Russia* 2008; 3(3-4): 191-200.
4. https://www.us-nano.com/inc/sdetail/7019
5. Kranauskaite I., Macutkevic J., Banys J., Talik E., Kuznetsov V., Nunn N. et al. Synergy effects in the electrical conductivity behavior of onion-like carbon and multiwalled carbon nanotubes composites. *Physica Status Solidi B* 2015; 252(8):1799-1803.
6. Plyushch A., Kuzhir P., Maksimenko S., Macutkevic J., Banys J., Sokal A. et al. Grain size effect in conductive phosphate/carbon nanotube ceramics. *Ceramics International* 2017; 43(6):4965-4969.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА УСИЛЕНИЯ БИПОЛЯРНОГО ТРАНЗИСТОРА ОТ ПАРАМЕТРОВ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ОБЛАСТЕЙ ЭМИТТЕРА И БАЗЫ

В.Б. Оджаев[1)], А.К. Панфиленко[2)], А.Н. Петлицкий[2)], В.А. Пилипенко[2)], В.С. Просолович[1)], В.А. Филипеня[1)], В.Ю. Явид[1)], Ю.Н. Янковский[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yavid@bsu.by, yankouski@bsu.by*
[2)]*Открытое акционерное общество «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь, petan@tut.by*

Исследованы статические характеристики биполярных *n-p-n* – транзисторов, созданных по идентичным технологиям формирования активных областей методом ионной имплантации с различным содержанием технологических примесей. Установлено, что более высоких значений коэффициентов усиления *β* наряду с более низкими обратными токами через эмиттерный переход в биполярных транзисторах из приборов серии *B* (имеющими более высокую концентрацию технологических примесей) в сравнении с транзисторами из приборов серии *A* (имеющими более низкую концентрацию технологических примесей) можно достигнуть только одновременным увеличением концентрации основных легирующих примесей в базе и эмиттере.

Ключевые слова: биполярный n-p-n-транзистор; коэффициент усиления по току; технологические примеси.

DEPENDENCE GAIN OF A BIPOLAR TRANSISTOR ON THE PARAMETERS OF ION-IMPLANTED EMITTER AND BASE REGIONS

V.B. Odzhaev[1)], A.K. Panfilenko[2)], A.N. Pyatlitski[2)], V.A. Pilipenko[2)], V.S. Prosolovich[1)], V.A. Filipenya[2)], V.Yu. Yavid[1)], Yu.N. Yankovsky[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yavid@bsu.by, yankouski@bsu.by*
[2)]*JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company, Minsk, Belarus, petan@tut.by*

By means of using the method of measuring the volt-ampere (I-V) characteristics there were investigated static parameters of the bipolar n-p-n – transistors, created as per the identical technologies of the active areas with a method of ion implantation with various contents of the technological impurities. It is established, that the high contents in the material of the technological impurities results in increase of the base current and collector current. This is determined by the high density of recombination centers in the depleted area and on the surface of the semiconductor device. It is demonstrated, that despite the high concentration values of the technological impurities by means of the simultaneous concentration increase of the basic doping in the base and emitter of the bipolar n-p-n transistor it is possible to attain the gain ratio values by current in the circuit with the common emitter of the higher gain ratios, than in the similar devices with the substantially smaller contents of the technological impurities (but and smaller concentration of the basic dopant in the base and emitter). Thus, the negative consequences from the high concentration of the generation-recombination centers in the depleted areas of the bipolar n-p-n-transistor can to a considerable extent be leveled as the expense of increasing the basis doping impurities in the base and emitter.

Key words: bipolar n-p-n transistor; current gain; technological impurities.

Введение

Ранее было установлено [1], что электрофизические характеристики биполярных *n-p-n*-транзисторов существенным образом зависят от содержания технологических примесей в материале подложки. Очень важным параметром в практическом плане при эксплуатации биполярных транзисторов является статический коэффициент усиления по току. Численным моделированием установлено, что управлять величиной статического коэффициента усиления по току можно изменяя геометрические и физические параметры эмиттера и базы. Однако наличие в готовой структуре технологических примесей может оказывать существенное влияние на усилительные свойства биполярных транзисторов и нивелировать изменения, которые достигаются варьированием параметров эмиттера и базы. Поэтому актуальным является выявление причин лабильной воспроизводимости основных характеристик биполярных планарных *n-p-n*-транзисторов с целью установления факторов, определяющих надежность и стабильность эксплуатационных параметров приборов. Целью работы являлось установление влияния параметров легирования рабочих областей приборов и технологических примесей на статические характеристики биполярных *n-p-n*-транзисторов.

Объекты и методы исследований

В работе исследованы биполярные *n-p-n*-транзисторы в интегральных схемах, сформированные ионным легированием (серии *A* и *B*) по аналогичным технологическим маршрутам с использованием идентичных материалов с помощью метода измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на измерителе параметров полупроводниковых приборов *Agilent B* в интервале температур −60-120 °C.

Легированные слои создавались в пластинах кремния *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см ионной имплантацией бора при формировании *p*-слоя, фосфора при формировании *n*-слоя. Содержание технологических примесей на поверхности пластин кремния исследовалось методом полного внешнего отражения рентгеновского излучения на установке *Rigaku TXRF* 3750. Ширина базы в приборах серии А составляла ~ 2 мкм, содержание технологических примесей (таких, как Fe, Cl, Ca, Cu, Zn и др.) было ниже предела обнаружения. Ширина базы в приборах серии *B* составляла ~ 1 мкм, содержание технологических примесей (таких, как Fe, Cl, Ca, Cu, Zn и др.) было достаточно велико [1].

Результаты и их обсуждение

Установлено, что на зависимости тока базы от напряжения эмиттер - база (рис. 1) для обоих серий приборов можно выделить три участка [2]: I - область малых токов, где базовый ток изменяется по закону $exp(qV_b/mkT)$, где m изменяется в диапазоне от 1 до 2; II - область идеального поведения (m = 1); III - область среднего и высокого уровня инжекции, отличающуюся значительным падением напряжения на сопротивлении базы.

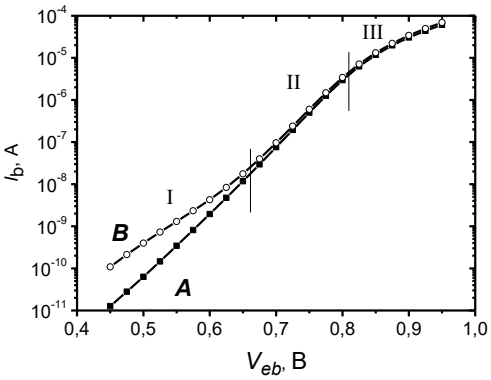


Рис. 1. Зависимость тока базы от напряжения эмиттер – база

Fig. 1. The dependence of the base current on the voltage emitter - base

Наибольшее различие вольт - амперных характеристик для приборов серий *A* и *B* наблюдается в области малых токов (область I). Более высокие значения базового тока в образцах серии *B* определяются высокой плотностью рекомбинационных центров в обедненной области и на поверхности полупроводникового прибора [2]. В области идеальной зависимости $I_b(V_b)$ (область II) и области среднего и высокого уровня инжекции (область III) для образцов обеих серий различие в значениях базового тока невелико. Однако во всем исследуемом диапазоне напряжений эмиттер – база значения тока базы для образцов серии *B* имели несколько более высокие значения, чем для образцов серии *A*. Ток базы в области III определяется, прежде всего, сопротивлением базы. Поскольку конструкционные и технологические условия изготовления обеих серий образцов примерно одинаковы, то и величины сопротивления базы r_b имеют близкие значения.

Исследованиями зависимости коллекторного тока от напряжения эмиттер-база установлено, что в приборах серии *B* коллекторный ток примерно в два раза превышает соответствующую величину в приборах серии *A* во всем исследуемом диапазоне напряжений (рис. 2). Ток коллектора биполярного транзистора I_c связан с током эмиттера I_e и током базы I_b следующим соотношением:

$$I_c = I_e - I_b \qquad (1)$$

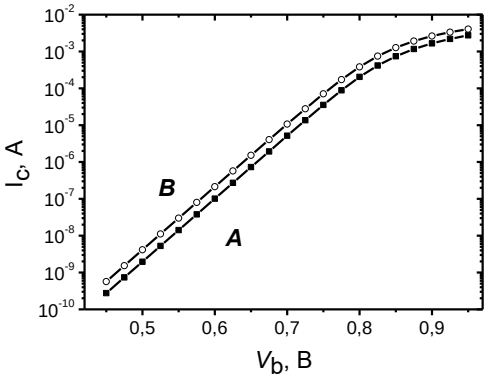


Рис. 2. Зависимость тока коллектора от напряжения эмиттер – база

Fig. 2. The dependence of the collector current on the voltage emitter - base

Следовательно, эмиттерный ток в приборах серии *B* имеет более высокие значения по сравнению с приборами серии *A*, что определяется, прежде всего, более высокой эффективностью эмиттера γ в приборах серии *B*. Для *n-p-n* – транзистора эффективность эмиттера:

$$\gamma = \frac{\partial I_{ne}}{\partial I_e}, \qquad (2)$$

где I_{ne} – электронная составляющая тока инжекции эмиттера. Исходя из этого, для приборов серии *B* следует ожидать более высоких значений статического коэффициента усиления по току в схеме с общим эмиттером β, который равен:

$$\beta = \frac{\partial I_0}{\partial I_b} \qquad (3)$$

Из рис. 3 видно, что это действительно имеет место: β в образцах серии *B* заметно превышают значения коэффициента усиления в образцах серии *A* вплоть до области высокого уровня инжекции.

В биполярном транзисторе с шириной базы *W*, меньшей 0.1 значения диффузионной длины L_b, коэффициент усиления по току практически полностью определяется эффективностью эмиттера. При условии, что коэффициент переноса инжектированных носителей в базе $\alpha_T \approx 1$,

$$\beta \approx \frac{\gamma}{1-\gamma} \sim \frac{N_E}{N_B - W} = \frac{N_E}{Q_b} \qquad (4)$$

где N_B и N_E – концентрация легирующей примеси в базе и эмиттере соответственно, Q_b – число Гуммеля, показывающее количество примеси на единицу площади базы (доза внедренной примеси при ионной имплантации):

$$Q_b = \int_0^W N_B(x)dx \qquad (5)$$

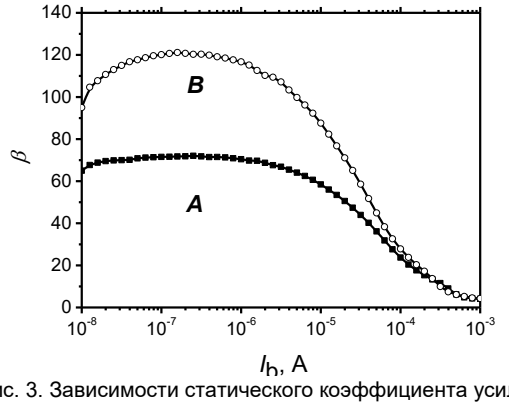


Рис. 3. Зависимости статического коэффициента усиления по току *β* от тока базы в схеме с общим эмиттером.

Fig. 3. The dependence of the static current gain β on the base current in the circuit with a common emitter.

Из (4) следует, что *β* будет тем выше, чем сильнее легирован эмиттер. С другой стороны, коэффициент усиления по току обратно пропорционален Q_b, которое в свою очередь определяется дозой легирующей примеси в базе транзистора. Однако, более низкое значение Q_b наряду с более высокими *β* должно привести к росту обратного тока через эмиттерный переход. Полный обратный ток для резкого *n-p*-перехода (в нашем случае эмиттерный переход) можно приблизительно представить суммой диффузионного тока в нейтральной области и генерационного тока в обедненной области [2]:

$$I_R = q\sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}\frac{n_i^2}{N_A}} + \frac{qWn_i}{\tau_e}, \qquad (6)$$

где D_n – коэффициент диффузии электронов, N_A – концентрация акцепторов в базе, τ_n – время жизни дырок, τ_e – эффективное время жизни носителей заряда, определяемое скоростью генерации электронно-дырочных пар в обедненной области *p-n*-перехода толщиной *W*.

Снижение N_A должно привести к росту как диффузионного тока в нейтральной области, так и генерационного тока в обедненной области. Однако, как видно из рис.4, обратный ток через эмиттерный переход *n-p-n*-транзистора с более высоким коэффициентом усиления (приборы серии *B*) существенно ниже, чем в транзисторе с меньшим *β (*приборы серии *A)*. Таким образом, более высоких значений коэффициентов усиления *β* наряду с более низкими обратными токами через эмиттерный переход в биполярных транзисторах из приборов серии *B* в сравнении с транзисторами из приборов серии *A* можно достигнуть только одновременным увеличением концентрации основных легирующих примесей в базе и эмиттере.

Заключение

Проведенными исследованиями установлено, что высокое содержание в материале биполярного *n-p-n*-транзистора приводит к увеличению тока базы и тока коллектора.

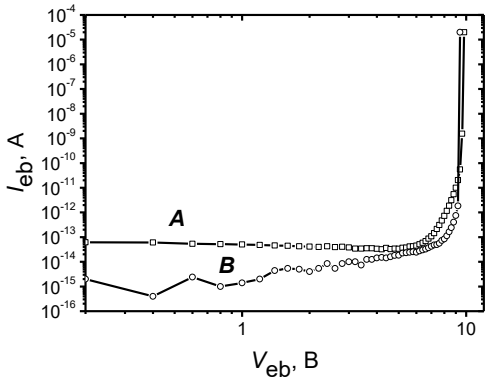


Рис. 4. Зависимости статического коэффициента усиления по току *β* от тока базы в схеме с общим эмиттером.

Fig. 4. The dependence of the static current gain β on the base current in the circuit with a common emitter

Это обусловлено высокой плотностью рекомбинационных центров в обедненной области и на поверхности полупроводникового прибора. Показано, что несмотря на высокие значения концентрации технологических примесей одновременным увеличением концентрации основных легирующих примесей в базе и эмиттере биполярного *n-p-n*-транзистора можно достигнуть значений коэффициентов усиления по току в схеме с общим эмиттером более высокого, чем в аналогичных приборах с существенно меньшим содержанием технологических примесей (но и меньшей концентрацией основных легирующих примесей в базе и эмиттере). Таким образом, негативные последствия от высокой концентрации генерационно-рекомбинационных центров в обедненных областях биполярного *n-p-n*-транзистора можно в значительной степени нивелировать за счет увеличения концентрации основных легирующих примесей в базе и эмиттере.

Библиографические ссылки

1. Оджаев В.Б., Панфиленко А.К., Петлицкий А.Н., Просолович В.С., Шведов С.В., Филипеня В.А., и др. Исследование влияния технологических примесей на вольт-амперные характеристики биполярного *n-p-n*-транзистора. *Весці НАН Беларуси. Сер. фіз.-тэх. навук* 2018; 63(2):244-249.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Москва: Мир; 1984. Т.1. 455 с.

References

1. Odzhaev V.B., Panfilenko A.K., Petlickij A.N., Prosolovich V.S., Shvedov S.V., Filipenja V.A. i dr. Issledovanie vlijanija tehnologicheskih primesej na vol't-ampernye harakteristiki bipoljarnogo n-p-n-tranzistora [Research of influence of technological impurity on volt-ampere characteristics of the bipolar n-p-n-transistor]. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. fiz.-tekh. navuk.* 2018; 63(2):244-249. (in Russian).
2. Zi S. Fizika poluprovodnikovyh priborov [Physics of semiconductor devices] Moskow: Mir; 1984. T.1. 455 p. (in Russian).

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫГОРАНИЯ ЭКРАНА ИЗ КАДМИЯ ПРИ ЕГО ДЛИТЕЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ НЕЙТРОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ

Н.К. Романова[1)], Д.С. Сайранбаев[1)], А. Ота[2)], Х. Кавамура[2)], Х. Каназава[2)]
[1)]*РГП на ПХВ «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан, ул. Ибрагимова 1, 050032 Алматы, Республика Казахстан, romanova@inp.kz, d.sairanbayev@inp.kz*
[2)]*The company Chiyoda Technol Corporation, 1-7-12, Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8681, Japan ohta-a@c-technol.co.jp, kawamura-h@c-technol.co.jp, kanazawa-h@c-technol.co.j*p

Институт Ядерной Физики (Республика Казахстан) и Chiyoda Technol Corporation (Япония) проводят совместные исследования по разработке технологии нейтронно-трансмутационного легирования кремния большого размера в реакторе ВВР-К. На критическом стенде проведены работы по максимальному выравниванию высотной неравномерности плотности потока нейтронов в облучательном устройстве. Разработанное облучательное устройство позволило снизить аксиальную неравномерность плотности потока нейтронов с 18 % до 4 %.

В настоящей работе представлены результаты расчетных исследований по влиянию выгорания экрана из кадмия на высотное распределение плотности потока нейтронов в слитке кремния. Расчетные исследования были проведены с помощью двух программных комплексов MCU-REA и MCNP6. Показано, что даже при максимально рассмотренной длительности облучения 210 эффективных суток экрана из кадмия, изменение изотопного состава поглотителя нейтронов меняется незначительно, поэтому влияние на высотное распределение плотности потока нейтронов также незначительно.

Ключевые слова: кремний; выгорание; экран из кадмия; реактор ВВР-К.

CALCULATED STUDIES OF CADMIUM SCREEN BURNUP DURING ITS LONG-TERM OPERATION FOR NEUTRON DOPING OF SILICON

N. Romanova[1)], D. Sairanbayev [1)], A. Ota[2)], H. Kawamura[2)], H. Kanazawa[2)]
[1)]*The Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Republic of Kazakhstan, romanova@inp.kz, gizatulin@inp.kz, d.sairanbayev@inp.kz*
[2)]*The company Chiyoda Technol Corporation, 1-7-12, Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8681, Japan, ohta-a@c-technol.co.jp, kawamura-h@c-technol.co.jp, kanazawa-h@c-technol.co.j*p

The Institute of Nuclear Physics (the Republic of Kazakhstan) and Chiyoda Technol Corporation (Japan) the activities to develop a technology of neutron-transmutation doping for the WWR-K reactor as applied to a large-size silicon ingot. On the critical test facility was developed maximize the alignment irregularity of the neutron flux density in the irradiation device. The irradiation device helped to reduce the axial irregularity factor from 18 % to 4 %.

The article presents the results of cooperation work to research cadmium screen burnup on the irradiation device during the neutron doping of silicon in WWR-K reactor. The calculated studies were conducted with the help of MCU-REA and MCNP6 codes. In the process of irradiation at 6 MW in WWR-K reactor during 210 effective days of operation of a cadmium screen, the isotopic composition of neutron absorber changes insignificantly. In the chosen time of irradiation, the burnup of isotope ^{113}CD will be less than 3 %, and the accumulation ^{112}Cd and ^{114}Cd will be less than 0.1 %. The calculated studies of the axial distribution of the neutron field was conducted in an aluminium imitator of a silicon ingot with the outer diameter of 152.4 mm and the height of 500 mm, which was placed in the irradiation device with a cadmium screen. The comparison of the neutron field distribution with the “fresh” screen and the burnup screen coincides within the limits of statistical theoretical error.

Keywords: silicon; burnup; cadmium screen; WWR-K reactor.

Введение

Рост потребности легированного кремния для полупроводниковой промышленности, обеспечивает рост спроса на нейтронно-трансмутационно легированный (НТЛ) кремний. Для НТЛ кремния применяются ядерные реакторы, как мощные источники нейтронов. Анализ рынка легированного кремния показывает, что происходит постепенное увеличение, как диаметра, так и длины слитка кремния, что позволяет улучшить экономический эффект. Но при таком подходе возникают трудности равномерного распределения легирующей примеси по объему слитка. Проведенные на реакторе ВВР-К пробные облучения двух слитков кремния диаметром 152.4 мм, длиной 202 мм и 278 мм показали достижение объемной неоднородности легирования 5.6% и 12%, соответственно [1]. Оба слитка кремния при облучении вращались только вокруг своей оси без перемещения слитка по высоте и использования экранов с поглотителями нейтронов. С 2017 года начались совместные исследования в рамках международного сотрудничества между Институтом ядерной физики (Казахстан) и Chiyoda Technol Corporation (Япония), по разработке технологии нейтронно-трансмутационного легирования кремния большого размера в реакторе ВВР-К. Для достижения наименьшей объемной неравномерности применяется комплексный подход, который заключается не только во вращении слитка вокруг оси, но и применение экрана для выравнивания высотной неравномерности (статический метод).

Экран был изготовлен из кадмия толщиной 0,5 мм с естественным изотопным составом. Облучательное устройство разработано для облучения слитков кремния диаметром 152.4 мм и длиной 500 мм [2, 3].

Как известно, в процессе облучения любой материал вступает в ядерные реакции с нейтронами и другими частицами, вследствие чего происходит изменение его изотопного состава, т.е. выгорание материала. В нашем случае, кадмий будет взаимодействовать с нейтронами и постепенно выгорать, а это будет влиять на его эффективность. При НТЛ кремния планируется постоянное облучение слитков, а значит и постоянное использование кадмиевого экрана. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния выгорания кадмия на высотное распределение плотности потока нейтронов в облучательном устройстве. Полученные значения по выгоранию кадмия позволят определить эффективное время использования экрана.

При облучении слитков кремния длиной 500 мм применение динамического метода является не приемлемым, так как высота активной зоны реактора ВВР-К составляет 610 мм.

ВВР-К – это исследовательский реактор, бакового типа. Номинальная мощность реактора составляет 6 МВт. Теплоносителем и замедлителем служит обессоленная вода. Отражателем нейтронов может быть, как обессоленная вода, так и бериллий. Максимальная плотность потока тепловых нейтронов в центральных облучательных каналах активной зоны, составляет 2×10^{14} $см^{-2}\times с^{-1}$ [4].

Для организации облучений кремния диаметром 150 мм, предполагается использовать канал К-23. Канал расположен в баке реактора за бериллиевым отражателем. Внутренний диаметр канала составляет 193 мм. Снаружи канала тепло снимается с помощью циркуляции воды первого контура реактора, внутри канала циркуляция воды отсутствует.

Разработанное облучательное устройство представляет собой корзину, на которую по высоте установлены кольца из поглотителя нейтронов (кадмия) толщиной 0,5 мм и высотой от 3 мм до 5 мм (см. рисунок 1).

Основная часть

Все расчетные исследования проводились с помощью программных комплексов MCU-REA и MCNP6 [5, 6]. В обоих программных комплексах уравнение переноса нейтронов решается методом Монте-Карло на основе оцененных ядерных данных для систем с произвольной трехмерной геометрией. В расчетах была смоделирована текущая конфигурация активной зоны реактора с реальным материальным составом, т.е. было учтено выгорание ядерного топлива и «отравление» бериллиевого отражателя. В расчетах не учитывалось влияние стержней компенсации реактивности. Программа MCU-REA использует константное обеспечение банка ядерно-физических данных DLC/MCUDAT [7], а в MCNP6 используется библиотека сечений ENDF-VIII [8].



Рис. 1. Облучательное устройство с кольцами из кадмия

Fig. 1. Irradiation device with cadmium rings

В расчетах каждому кольцу из кадмия соответствовала отдельная регистрационная зона. Рассматривался кадмий с естественным изотопным составом. Из восьми природных изотопов кадмия шесть стабильны (^{106}Cd, ^{108}Cd, ^{110}Cd, ^{111}Cd, ^{112}Cd, ^{113}Cd, ^{114}Cd), для двух изотопов обнаружена слабая радиоактивность. Это ^{113}Cd, (с периодом полураспада $7{,}7\times10^{15}$ лет) и ^{116}Cd, (двойной бета распад с периодом полураспада $3{,}0\times10^{19}$ лет). Все изотопы кадмия имеют множество резонансов (~10^3 – 10^4 барн) в надтепловой области энергий нейтронов [9]. Основным поглотителем нейтронов в природном кадмии является изотоп ^{113}Cd, с сечением 20615 ± 400 барн в тепловой области [10].

26-ти групповой энергетический спектр нейтронов в облучательном канале К-23 (по центральной плоскости активной зоны) реактора ВВР-К представлен на рисунке 2. Спектр нейтронов рассчитан для пустого канала, и является результатом расчетов на MCNP6 (график 1), и на MCU-REA (график 2).

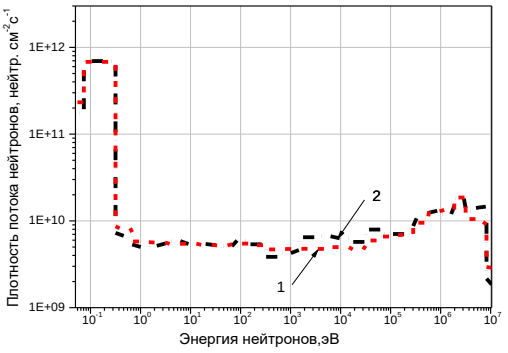


Рис. 2. Энергетический спектр нейтронов по центру облучательного канала

Fig. 2. Neutron spectrum at the center of the irradiation channel

Области действительных значений очень хорошо коррелируют между собой в пределах статических ошибок. Ошибка расчета с помощью MCU-REA в тепловой области энергий нейтронов в интервале 0 эВ<$E_н$<1000 эВ составила в среднем

12.4%; для резонансной и быстрой областей энергий в интервале 1000 эВ<$E_н$<10,5 МэВ, в среднем 15.8%. В выбранных интервалах энергий, расчет на MCNP6 показал следующие статистические ошибки: в тепловой области энергий – 5.1%; для резонансной и быстрой – 6.1%. По результатам обоих расчетов показано, что в зоне облучения кремния, поток нейтронов хорошо термализован и основной вклад вносит тепловая область энергетического спектра.

Согласно рекомендациям МАГАТЭ [11]:

– легирование кремния должно проводиться нейтронами в диапазоне энергий от 0 до 1000 эВ. Нейтроны с энергиями выше 1000 эВ приводят к радиационным повреждениям, что влияет на выходные электрофизические показатели полупроводника;

– минимальное отношение плотности потока тепловых нейтронов к быстрым, должно быть 7:1.

В таблице 1 приведены плотности потока нейтронов в облучательном канале К-23 для двух групп нейтронов, рекомендованных МАГАТЭ [11]. Соотношение тепловых нейтронов к быстрым, соответствует 7.2:1 (по MCU-REA) и 7,8:1 (по MCNP6).

Таблица 1. Плотность потока нейтронов в облучательном канале К-23

Table 1. The neutron flux density in the irradiation channel K-23

Энергия нейтронов, эВ	Плотность потока нейтронов, $см^{-2}×с^{-1}$	
	MCU-REA	MCNP6
1000 <$E_н$< $10.5×10^6$	$1.3×10^{11}$	$1.16×10^{11}$
0 < $E_н$ < 1000	$9.3×10^{11}$	$9.75×10^{11}$

Зависимость выгорания кадмия от времени облучения показана в таблице 2. Рассмотрены: одна облучательная кампания, что соответствует 21 эффективным суткам; 3 – 63 эффективные сутки и 10 – 210 эффективных суток работы реактора ВВР-К на мощности 6 МВт.

Таблица 2. Выгорание кадмия-113 в течении нескольких кампаний реактора ВВР-К

Table 2. Burnup of cadmium-113 in during some of the reactor operation cycles

Количество кампаний	Выгорание ^{113}CD, %	
	MCU-REA	MCNP6
1	0.23±0.11	0.33±0.08
3	0.70±0.34	0.93±0.25
10	2.30±1.11	2.48±0.98

Значительное уменьшение концентрации изотопа ^{113}Cd происходит на кольцах ближайших к центру, что связанно с высотным распределением плотности потока нейтронов. Одновременно в кадмии наблюдается и процесс накопление ^{112}Cd и ^{114}Cd, как результат захвата нейтронов на ^{110}Cd и ^{111}Cd с малым сечением поглощения. Как показывают расчеты изменение концентраций этих изотопов не значительно (<0,1% за 10 кампаний реактора).

Изменение высотного распределения плотности потока нейтронов после максимально рассмотренного выгорания кадмия показано на рисунке 3.

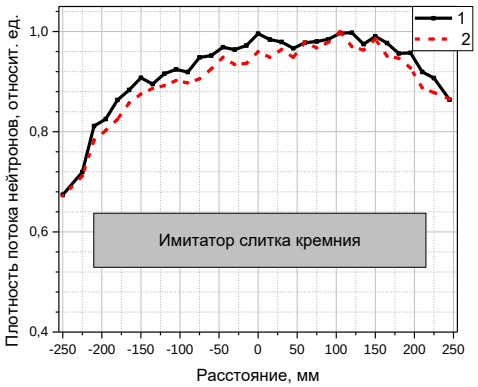


Рис. 3. Влияние выгорания кадмия-113 (~2.3 %) на высотное распределение поля нейтронов в имитаторе слитка кремния диаметром 150 мм и длиной 500 мм. (кривая 1 – выгоревший кадмий (210 эффективных суток), кривая 2 – «свежий» кадмий)

Fig. 3. Influence of cadmium-113 burnup (~ 2.3%) on the axial distribution of the neutron field in the silicon ingot simulator with a diameter of 150 mm and a length of 500 mm. (curve 1 – burnup cadmium (210 effective days), curve 2 - “fresh” cadmium)

Как видно из рисунка 3, влияние выгорания кадмия на высотное распределение плотности потока нейтронов незначительно.

Экстраполяция данных, приведенных в таблице 2, показывает, что после ~ 900 эффективных суток работы, выгорание кадмия-113 составит 10%, что может изменить эффективность кадмиевого экрана.

Заключение

Проведенные расчетные исследования показали, что выгорание кадмия-113 за 210 эффективных суток облучения (соответствует одному календарному году работы реактора ВВР-К), незначительно. Таким образом, выгорание кадмия за рассмотренный период не окажет влияния на высотную неравномерность легирования кремния.

Кадмий, возможно, применять для длительного использования в качестве экрана для выравнивания высотного распределения плотности потока нейтронов при легировании кремния.

Библиографические ссылки

1. Романова Н.К., Гизатулин Ш.Х., Накипов Д.А., Takemoto N., Kimura N., Tsuchiya K. и др. Исследование возможности трансмутационного легирования кремния на реакторе ВВР-К. В кн.: Анищик В.М., редактор. Материалы 11-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (23-25 сентября 2015), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2015. С.147-148.
2. Ota A., Aitkulov M., Dyussambayev D., Gizatulin Sh., Kenzhin Ye., Kanazawa H., and et al. Study of the axial neutron flux distribution in the irradiation device with a cadmium-screen. В кн. Кенжин Е.А., редактор. Тезисы II Международного научного форума «Ядерная наука и технологии» (в печати) (24-27 июня 2019 года), г. Алматы. Алматы: РГП «Институт ядерной физики»; 2019. С. 140.

3. Romanova N., Gizatulin Sh., Dyussambayev D., Shaimerdenov A., Aitkulov M. and Kenzhin Ye. Calculated and experimental studies at critical facility in view of development of a technology for neutron transmutation doping of a large size silicon specimen in WWR-K reactor. 6th International Congress “Energy Fluxes and Radiation Effects” (September 16 - 22, 2018). *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 2018. (1115) 032052.
4. Аринкин Ф.М., Шаймерденов А.А., Гизатулин Ш.Х., Дюсамбаев Д.С., Колточник С.Н., Чакров П.В., и др. Конверсия активной зоны исследовательского реактора ВВР-К. *Атомная энергия* 2017; 123(1): 15-20.
5. Гуревич М.И., Шкаровский Д.А. Расчет переноса нейтронов методом Монте-Карло по программе MCU: Учебное пособие. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; 2012. 154 с.
6. MCNP6 User’s Manual. Los Alamos National Laboratory: LA-CP-13-00634; 2013.
7. Абагян Л.П., Алексеев Н.И., Брызгалов В. И., Гомин Е.А., Калугин М.А., Майоров Л.В. и др. Программа MCU-RFFI/A с библиотекой констант DLC/MCUDAT-1.0. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов: научно-технический сборник* 2001; (3): 50-55.
8. Brown D. A., Chadwick M. B., Capote R., Kahler A. C., Trkov A., Herman M.W. end et. al. ENDF/B-VIII.0: The 8th Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO-project Cross Sections. *New Standards and Thermal Scattering Data. Nuclear Data Sheets* 2018; (148): 1–142.
9. Валишин М.Ф. Закономерности выгорания кадмия в органах регулирования реактора РБТ-6. В кн. Мохов В.А., редактор. Сборник трудов 17-ой международной научно-технической конференции молодых специалистов по ядерно энергетическим установкам. (25-26 марта 2015 года), г. Подольск. Подольск: Издательство АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС»; 2015. Электронное издание. С.11.
10. Mughabghab S.F. Atlas of Neutron Resonances. Resonance Parameters and Thermal Cross Sections Z=1–100. *Annals of Nuclear Energy ANN NUCL ENERG* 2006; (33): 1157-1158.
11. Neutron transmutation doping of silicon at research reactors. Vienna International Atomic Energy Agency *IAEA-TECDOC series ISSN 1011 4289* 2012; (1681): 92 p.

References

1. Romanova N.K., Gizatulin Sh.H., Nakipov D.A., Takemoto N., Kimura N., Tsuchiya K. i dr. Issledovanie vozmozhnosti transmutacionnogo legirovanija kremnija na reaktore VVR-K. [Investigation of possibility to produce neutron transmutation doping silicon at the WWR-K reactor]. V kn.: Anishhik V.M., redaktor. Materialy 11-j Mezhdunarodnoj konferencii «Vzaimodejstvie izluchenij s tvjordym telom». (23-25 sentjabrja 2015), g. Minsk. Minsk: Izdatel'skij centr BGU; 2015. C.147-148.
2. Ota A., Aitkulov M., Dyussambayev D., Gizatulin Sh., Kenzhin Ye., Kanazawa H., and et al. Study of the axial neutron flux distribution in the irradiation device with a cadmium-screen. V kn. Kenzhin E.A., redaktor. Tezisy II Mezhdunarodnogo nauchnogo foruma «Yadernaya nauka i tekhnologii» (v pechati) (24-27 iyunya 2019 goda), g. Almaty. Almaty: RGP «Institut yadernoj fiziki»; 2019. 140 p. (in Russian).
3. Romanova N., Gizatulin Sh., Dyussambayev D., Shaimerdenov A., Aitkulov M. and Kenzhin Ye. Calculated and experimental studies at critical facility in view of development of a technology for neutron transmutation doping of a large size silicon specimen in WWR-K reactor. 6th International Congress “Energy Fluxes and Radiation Effects” (September 16 - 22, 2018). *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 2018. (1115) 032052.
4. Arinkin F.M., Shaimerdenov A.A., Gizatulin Sh.H., Dyussambayev D.S., Koltochnik S.N., Chakrov P.V., i dr. Konversiya aktivnoj zony issledovatel'skogo reaktora VVR-K [WWR-K research reactor conversion of the core]. *Atomnaya energiya* 2017; 123(1): 15-20. (in Russian).
5. Gurevich M.I., Shkarovskij D.A. Raschet perenosa nejtronov metodom Monte-Karlo po programme MCU: Uchebnoe posobie [MCU program for calculation of neutron transport by the Monte Carlo method]. Moscow: Nacional'nyj issledovatel'skij yadernyj universitet «MIFI»; 2012. 154 p. (in Russian).
6. MCNP6 User’s Manual. Los Alamos National Laboratory: LA-CP-13-00634; 2013.
7. Abagyan L.P., Alekseev N.I., Bryzgalov V. I., Gomin E.A., Kalugin M.A., Majorov L.V. i dr. Programma MCU-REA s bibliotekoj konstant DLC/MCU.DAT-1.0 [MCU-REA program with the constant of library DLC/MCU.DAT-1.0]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Fizika yadernyh reaktorov: nauchno-tekhnicheskij sbornik* 2001; (3): 50-55. (in Russian).
8. Brown D. A., Chadwick M. B., Capote R., Kahler A. C., Trkov A., Herman M.W. end et. al. ENDF/B-VIII.0: The 8th Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO-project Cross Sections. *New Standards and Thermal Scattering Data. Nuclear Data Sheets* 2018; (148): 1–142.
9. Valishin M.F. Zakonomernosti vygoraniya kadmiya v organah regulirovaniya reaktora RBT-6 [Patterns burnup of the cadmium control rod on the RBT-6 reactor]. V kn. Mohov V.A., redaktor. Sbornik trudov 17-oj mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii molodyh specialistov po yaderno energeticheskim ustanovkam. (25-26 marta 2015 goda), g. Podol'sk. Podol'sk: Izdatel'stvo AO OKB «GIDROPRESS»; 2015. Elektronnoe izdanie. P.11 (in Russian).
10. Mughabghab S.F. Atlas of Neutron Resonances. Resonance Parameters and Thermal Cross Sections Z=1–100. *Annals of Nuclear Energy ANN NUCL ENERG* 2006; (33): 1157-1158.
11. Neutron transmutation doping of silicon at research reactors. Vienna International Atomic Energy Agency *IAEA-TECDOC series ISSN 1011 4289* 2012; (1681): 92 p.

ЛЕГИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ МАЛОГО ДИАМЕТРА В ВЕРТИКАЛЬНОМ КАНАЛЕ 230 ММ РЕАКТОРА ИРТ-Т

Н.В. Смольников, И.И. Лебедев, М.Н. Аникин, А.Г. Наймушин, В.А. Варлачев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, 634034 Томск, Россия,
nvs38@tpu.ru, iil@tpu.ru, amn@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

В работе рассматривается проблема одновременного легирования слитков кремния малого диаметра в большом экспериментальном канале реактора ИРТ-Т. Показана принципиальная возможность создания контейнера для легирования слитков кремния. Для достижения необходимых параметров радиального и аксиального коэффициента неравномерности распределения легирующей примеси проведен нейтронно-физический расчет с целью определения оптимального материального состава фильтра тепловых нейтронов. Кроме того, в работе были показаны способы размещения фильтра тепловых нейтронов в объеме контейнера.

Показаны методы выравнивания профиля распределения легирующей примеси по объему слитка. Расчеты показали, что использование фильтров в квазистационарном поле облучения позволяют достичь разброса содержания легирующих примесей по высоте слитка менее 5%.

Произведен теплофизический расчет процесса облучения слитков кремния малого диаметра и доказана безопасность эксплуатации установки.

Ключевые слова: кремний; нейтронно-трансмутационное легирование; ядерный реактор; ядерное легирование, фильтр нейтронов.

SMALL DIAMETER SILICON DOPING IN VERTICAL CHANNEL 230 MM OF IRT-T REACTOR

N.V. Smolnikov, I.I. Lebedev, M.N. Anikin, A.G. Naymushin, V.A. Varlachev
Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634034 Tomsk, Russia
nvs38@tpu.ru, iil@tpu.ru, amn@tpu.ru, agn@tpu.ru, varlachev@tpu.ru

The paper deals with the problem of simultaneous doping of small-diameter silicon ingots in a large experimental channel. The principal possibility of creating a container for the doping of silicon ingots is shown. To achieve the required parameters of the radial and axial coefficient of uneven distribution of the doping impurity, a neutron-physical calculation was performed to determine the optimal material composition of the thermal neutron filter. It is shown that for as a filler material it is possible to use reactor graphite or aviation aluminum alloys.

In addition, the work showed methods for placing a thermal neutron filter in the container volume. The methods of leveling the distribution profile of the dopant by ingot volume are shown. Calculations have shown that the use of filters in a quasistationary irradiation field makes it possible to achieve a variation in the content of dopants in an ingot height less than 5%. The work also shows two methods of rotating the samples to align the radial non-uniformity.

The thermophysical calculation of the process of irradiation of silicon ingots of small diameter was made and the safety of the installation was proved. The maximum temperature of the wall water is no more than 53 °C. The total energy release of the installation is about 60 kW.

Keywords: silicon; neutron transmutation doping; nuclear reactor; neutron filter.

Введение

Бассейновый исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т является единственным действующим вузовским реактором в России и используется, в основном, для обучения студентов, наработке изотопов и нейтронно-активационного анализа.

С 1987 года на реакторе ИРТ-Т была смонтирована и введена в эксплуатацию установка для легирования монокристаллического кремния, размещенная на одном из касательных горизонтальных каналов (ГЭК-4). Установка имеет производительность до 5 тонн в год при использовании в качестве сырья заготовок диаметром 128 мм и длиной 700 мм [1].

Требования современной полупроводниковой промышленности к легированию слитков все большего диаметра привели к необходимости организации установки для обучения слитков диаметром более 200 мм, которая с 2015 года проектируется для установки в пустующем околореакторном пространстве.

При эксплуатации ядерного реактора важнейшим экономическим параметром установки является степень загруженности всех экспериментальных каналов. Для повышения процента использования нового канала для облучения кремния планируется облучение слитков меньшего диаметра.

Для этих целей необходимо определить возможность подобных работ и необходимые технические решения для организации облучения.

Основная часть

Возможность установить в контейнер нескольких образцов давно аппробирована и используется в 150-миллиметровом горизонтальном канале реактора ИРТ-Т. Однако существует несколько факторов, препятствующих использованию опыта этих работ в новом канале.

Во-первых, кремний в существующей установке охлаждается воздухом, не оказывающим существенного влияния на параметры нейтронного потока.

Во-вторых, кремний в канале ГЭК-4 в процессе облучения перемещается в продольном направлении, что приводит к выравниванию накопленного флюенса по высоте.

На рисунке 1 схематично показана новая установка и место ее размещения около активной зоны реактора.

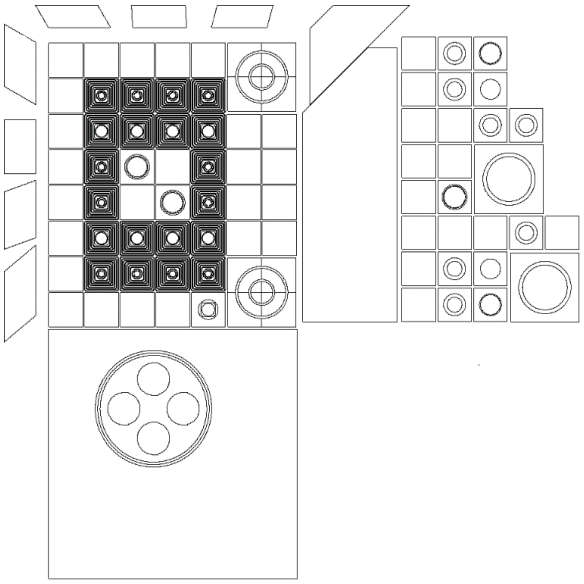


Рис. 1. Схема размещения нового экспериментального канала для легирования кремния

Fig. 1. Position of new experimental channel for silicon doping

На рисунке видно, что в контейнере установлено четыре слитка, с пространством между ними. Это пространство должно быть заполнено каким-либо конструкционным материалом. Поскольку изначально проект канала подразумевал наличие в нем слитка кремния 203 мм, изменение столь большой доли материала ведет к изменению нейтронно-физических характеристик установки.

Материал заполнителя должен обладать двумя свойствами: нейтральностью по отношению к нейтронам и высокой теплопроводностью. С учетом дополнительных требований по механической обработке и активации предлагается использовать один из трех материалов: вода, алюминий (авиационные сплавы – САВ-1, АД) или графит [2].

Проведенные расчеты показали, что наиболее приемлемым с точки зрения достижения максимального нейтронного потока во всех позициях нахождения слитка является графит (рис. 2, 3).

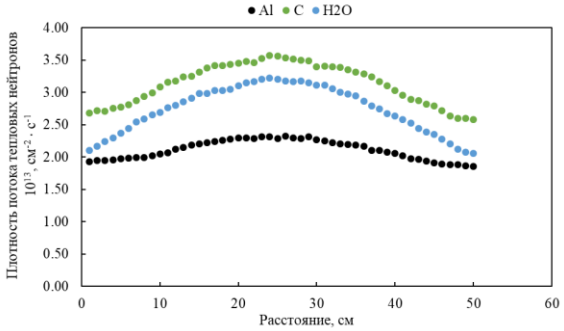


Рис. 2. Аксиальное распределение флюенса нейтронов для ближнего слитка

Fig. 2. Axial distribution of neutron fluence for the near ingot

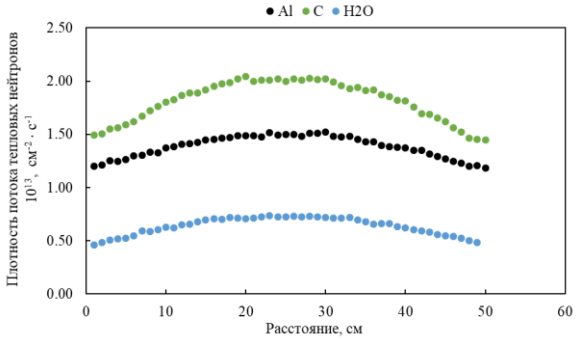


Рис. 3. Аксиальное распределение флюенса нейтронов для дальнего слитка

Fig. 3. Axial distribution of neutron fluence for long-range ingot

Из рисунков видно, что вода существенно ухудшает интегральный поток на слитке, расположенном дальше от активной зоны, что приводит к снижению производительности установки.

Для снижения радиальной неравномерности, возможно применение двух способов вращения образцов – в одном контейнере или индивидуальное. Второй способ лучше с точки зрения радиальной неравномерности, однако существенно сложнее технически (требует четырех приводов либо сложной трансмиссии) и приводит к достижению разных флюенсов в разных позициях слитка.

Первый способ позволит достичь одинакового флюенса на всех слитках, однако из-за того, что в ближней позиции и в дальней разная величина потока, распределение по радиусу будет неоднородным (рис. 4).

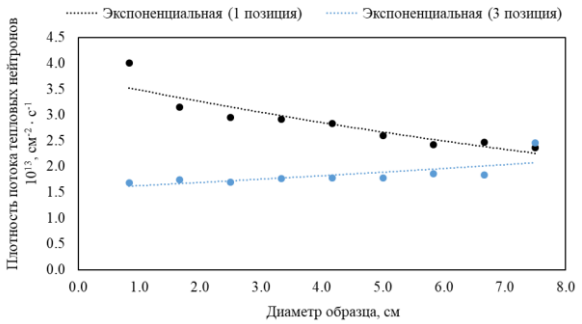


Рис. 4. Радиальное распределение флюенса нейтронов для ближнего (1) и дальнего (3) слитка

Fig. 4. Radial distribution of neutron fluence for the near (1) and long-range (3) ingot

Для равномерного облучения слитков малых диаметров предлагается использование дополнительный фильтров тепловых нейтронов для выравнивания аксиальной неоднородности. Предлагается два основных варианта размещения фильтра (рис. 5).

Параллелепипед из воды хорош своей низкой стоимостью и высокой технологичностью, однако максимально низким значением K_z, которого можно

добиться с помощью подобного фильтра является значение 1.09. Вариант с гафниевым щитом, при довольно высокой трудности его изготовления позволяет достичь $K_z = 1.05$.

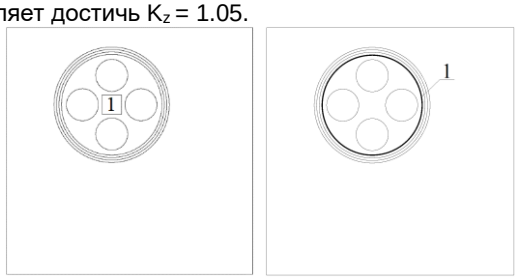


Рис. 5. Варианты размещения выравнивающих фильтров: параллелепипед из воды (левый) и гафниевый щит (правый)

Fig. 5. Axial thermal neutron filter placement options: parallelepiped of water (left) and hafnium shield (right)

Расчеты энерговыделения в компонентах установки [3] приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энерговыделение установки

Table 1. Energy release in facility components

Компонент	Энерговыделение, кВт
Графитовый блок	52.2
Оболочка	2.6
Фильтр	4.1
Ближний слиток	2.7
Левый слиток	1.4
Правый слиток	1.4
Дальний слиток	0.8

При обеспечении естественной циркуляции теплоносителя, максимальная температура пристеночной воды не превысит 53 °C [4].

Заключение

В результате выполнения работ была разработана принципиальная конструкция контейнера с фильтром для облучения слитков кремния малого диаметра в новом экспериментальном канале реактора ИРТ-Т.

С помощью разработанного фильтра тепловых нейтронов можно добиться коэффициента неравномерности внесения легирующих компонентов по высоте слитка не более 1.05, при этом показано, что в качестве материала-заполнителя возможно применять реакторный графит и различные авиали.

Библиографические ссылки

1. Varlachev V.A., Kuzin A.N., Lykhin S.V., Solodovnikov E.S., Usov Y.P., Fotin A.V. Production of Silicon Neutron Transmutation Doping in a Research Reactor (Tomsk Complex) Tsibul'nikov Y.A. *Атомная энергия* 1995; 79 (1): 38-40.
2. Смольников Н.В., Лебедев И.И., Аникин М.Н. Исследование влияния высокотеплопроводящих сплавов на равномерность распределения легирующей примеси при нейтронно-трансмутационном легировании кремния в вертикальном экспериментальном канале реактора ИРТ-Т. Изотопы: технологии, материалы и применение : материалы V Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19-23 ноября 2018 г. Томск : Графика, 2018; 97.
3. Смольников Н.В., Лебедев И.И. Расчет энерговыделения в слитках кремния на реакторе ИРТ-Т В сборнике: Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий научная сессия НИЯУ МИФИ, материалы конференции. под редакцией М.Д. Носкова. 2018; 139.
4. Смольников Н.В., Лебедев И.И., Аникин М.Н., Наймушин А.Г. Моделирование процесса облучения и охлаждения кремния при проведении нейтронно-трансмутационного легирования на реакторе ИРТ-Т. В сборнике: Информационные технологии в науке, управлении, социальной сфере и медицине Сборник научных трудов V Международной научной конференции. В 2-х частях. Под редакцией О.Г. Берестневой, А.А. Мицеля, В.В. Спицына, Т.А. Гладковой. 2018; 139-143.

References

1. Varlachev V.A., Kuzin A.N., Lykhin S.V., Solodovnikov E.S., Usov Y.P., Fotin A.V. Production of Silicon Neutron Transmutation Doping in a Research Reactor (Tomsk Complex) *Atomnaya energiya* 1995; 79 (1): 38-40.
2. Smol'nikov N.V., Lebedev I.I., Anikin M.N. Issledovanie vliyaniya vysokoteploprovodyashchikh splavov na ravnomernost' raspredeleniya legiruyushchey primesi pri neytronno-transmutatsionnom legirovanii kremniya v vertikal'nom eksperimental'nom kanale reaktora IRT-T [Study of influence high thermal conductivity materials at doping impurity distribution at neutron transmutation doping of silicon in vertical channel of IRT-T research reactor]. Izotopy: tekhnologii, materialy i primenenie: materialy V Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov i studentov, g. Tomsk, 19-23 noyabrya 2018 g. Tomsk: Grafika, 2018; 97. (In Russian).
3. . Smol'nikov N.V., Lebedev I.I. Raschet energovyde-leniya v slitkakh kremniya na reaktore IRT-T [Heating calculation in silicon ingots at IRT-T research reactor]. V sbornike: Aktual'nye problemy innovatsionnogo razvitiya yadernykh tekhnologiy nauchnaya sessiya NIYaU MIFI, materialy konferentsii. pod redaktsiey M.D. Noskova. 2018; 139. (In Russian).
4. Smol'nikov N.V., Lebedev I.I., Anikin M.N., Naymushin A.G. Modelirovanie protsessa oblucheniya i okhlazhdeniya kremniya pri provedenii neytronno-transmutatsionnogo legirovaniya na reaktore IRT-T. [Modeling of irradiation and cooling of silicon at neutron transmutation doping at the IRT-T research reactor]. V sbornike: Informatsionnye tekhnologii v nauke, upravlenii, sotsial'noy sfere i meditsine Sbornik nauchnykh trudov V Mezhdu-narodnoy nauchnoy konferentsii. V 2-kh chastyakh. Pod redaktsiey O.G. Berestnevoy, A.A. Mitselya, V.V. Spitsyna, T.A. Gladkovoy. 2018; 139-143. (In Russian).

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ БОРА ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ Mo/p^+Si НА СВОЙСТВА СВЧ-ТРАНЗИСТОРОВ

Ю. П. Снитовский
ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, yu.snitovsky@tut.by

Изучено влияние облучения ионами бора сформированных омических контактов Mo/p^+Si к базе (p^+-области) на свойства кремниевого эпитаксиально-планарного *n–p–n* СВЧ-транзистора. Имплантация бора была выполнена дозой $6.25 \cdot 10^{14}$ ион/см^2. Для повышения технологичности прибора в ходе облучения контактов варьировалась степень легирования базы. Доза легирования p^+-области снижалась от $6.875 \cdot 10^{15}$ до $2.5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2. Данные измерения параметров транзисторов после проведения операции облучения контактов показали, что уменьшение дозы легирования p^+-области вплоть до $2.5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 не приводит к деградации параметров активных планарных структур. Облучение контактов Mo/p^+Si к базе (p^+-области) СВЧ-транзисторов ионами бора и термообработка при 500 °С приводит к снижению величины токов утечки *p–n*-переходов. Возможно снижение величины дозы легирования базы по сравнению с применяемой в производстве СВЧ-транзисторов ~ в 2 раза, что сократит время проведения операции легирования ~ в 2раза. Процесс исследован на системе молибден – кремний как одной из самых распространенных при производстве приборов, имеющих мелкозалегающие *p–n*-переходы.

***Ключевые слова**:* СВЧ-транзистор; кремниевые эпитаксиальные структуры; омические контакты; контакты молибден/кремний; ионная имплантация; параметры транзистора.

INFLUENCE OF IRRADIATION BY BORON IONS OF Mo/p^+Si OHMIC-CONTACTS ON THE PROPERTIES OF MICROWAVE TRANSISTORS

Yu. Snitovsky
JSC "Integral" - managing company "Integral", 121 A Kazinca I. P., 220108, Minsk, Belarus, yu.snitovsky@tut.by

In this work, the author has shown that implantation boron through the film of molybdenum and the possibility of its use in the manufacturing of base (p^+ region) of silicon epitaxial-planar *n–p–n* microwave transistors in the frequency range ≥1 GHz can take place. The transistors used epitaxial structures grown on Si (111) that complied with the 7KEEF1.5/380EKES0.01 specification. The implantation boron through the film of molybdenum was carried out a fluence $6.25 \cdot 10^{14}$ ion/cm^2. The implantation p^+ region was carried out a fluence ranging between $6.875 \cdot 10^{15}$ and $2.5 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2. Measuring parameters (leakage current of the *p–n* junction of collector–base I_{CB0}, emitter–base I_{EB0} and collector–emitter region I_{CE0}, emitter resistance R_E, gain h_{21E} and carrier-storage time constant τ) of transistors after the operation of irradiation of contacts showed that reducing the fluence of doping of the p^+ base area up to $2.5 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2 does not lead to significant changes in value of parameters of transistors. Only an increase in leakage currents of the *p–n* junctions was noted, which in some cases exceed the maximum permissible values ($1 \cdot 10^{-5}$ A). Irradiation of contacts to the p^+ base with boron ions and heat treatment at 500 °C leads to a decrease in the magnitude of leakage currents of the *p–n* junctions, to a certain decrease in the resistance of the emitter and to an increase in the gain of the transistors. It is possible to reduce the amount of the p^+ base doping fluence in comparison with that used in the production of silicon epitaxial–planar *n–p–n* microwave transistors by at least 2 times, which reduces the time of the doping operation by the same amount and provides decrease of labor input and improvement of parameters of active structures of microwave transistors.

***Keywords*:** microwave transistor; epitaxial silicon structures; ohmic contacts; molybdenum/silicon contacts; ion implantation; transistor parameters.

Введение

Интерес к ионной имплантации вызван не радиационными нарушениями, образованными в процессе проникновения быстрых ионов, а тем, что в полупроводниках в результате химического воздействия ионов после их торможения формируются локальные легированные области, в частности, в Si [1, 2]. С точки зрения применения ионного внедрения в производстве полупроводниковых приборов внимание к радиационным нарушениям связано с потребностью свести их к минимуму посредством термообработки.

Как метод обработки полупроводников, ионное легирование открывает новые пути в управлении зарядом и глубиной распределения легирующей примеси. Возможность точного контроля за энергией и количеством внедренных ионов на единицу площади (дозой ионов) – основная первопричина непрерывно расширяющегося применения ионно-лучевой технологии.

Широкое распространение получили методы внедрения ионов и через маску: тонкие пленки диэлектриков и металлов [1, 3-7]. При легировании через маску примесь за счет рассеяния незначительно распространяется в горизонтальном направлении. Возможно образование перехода в полупроводнике через защитную маску и др. Что касается свойств СВЧ кремниевых эпитаксиально-планарных *n–p–n* транзисторов в диапазоне частот ≥ 1 ГГц, сформированные омические контакты Mo/p$^+$Si к базе которых облучали ионами B$^+$, то таких данных в литературе обнаружить не удалось. В связи с этим в работе изучалось влияние облучения омических контактов к базе (области p^+) ионами B$^+$ на его свойства. При этом манипулировали ее степень легирования с целью исследования возможности снижения дозы внедрения ионов B$^+$ при формировании транзисторов, что способствовало бы сокращению времени обработки и тем самым позволило повысить технологичность приборов. Особенности ионной бомбардировки заключа-

лись в том, что внедрение ионов осуществлялось через пленку Mo в область границы раздела Mo/Si контактов.

Материалы и методы исследования

Режимы облучения омических контактов и низкотемпературной обработки, не считая положительного эффекта – снижения величины контактного сопротивления, приводят к изменению структуры, концентрации примеси и дефектов в приповерхностных слоях монокремния, находящихся под пленкой металла, см., например, [3, 4].

Высокочастотные транзисторные *n–p–n* структуры создавали в эпитаксиальном слое кремниевых эпитаксиальных однослойных структур 7КЭФ1.5/380ЭКЭС (111) с использованием ионов B^+ для формирования p^+-пассивной базы (области p^+) дозой $D_1 = 6.875 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 и базы дозой $D_1 = 12.5 \cdot 10^{13}$ ион/см^2 соответственно. Ионную имплантацию P^+ осуществляли в окна в диоксиде кремния дозой $D_1 = 4.375 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 для формирования эмиттера. Для определения меры влияния ионного облучения ионами бора сформированных омических контактов Mo/p^+Si к области p^+ на параметры активных структур были проведены измерения токов утечки *p–n*-переходов коллектор–база $I_{КБО}$, эмиттер–база $I_{ЭБО}$, и участка коллектор–эмиттер $I_{КЭО}$, сопротивления эмиттера $R_Э$, коэффициента усиления $h_{21Э}$, время рассасывания неосновных носителей $t_{рас}$ транзисторов КТ637А-2. СВЧ-транзисторы, омические контакты к активным областям которых были сформированы осаждением двухслойной молибден–алюминиевой металлизации, являются удобным объектом для проведения эксперимента, потому как наиболее чувствительными к воздействию внедренных ионов через пленку молибдена будут мелкозалегающие *p–n*-переходы, находящиеся наиболее близко от исследуемых омических контактов (глубина залегания эмиттерного *p–n*-перехода КТ637А-2 составляет 160 нм, базового – 240 нм).

Омические контакты Mo/p^+Si к базе формировали по методике, см., например, [3, 4]. В эксперименте облучение сформированных омических контактов к p^+-пассивной базе КТ637А-2, легированной ионами B^+ при дозах $D_1 = 6.875 \cdot 10^{15}$ ион/см^2; $5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 и $2.5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 проводили через окна, вскрытые в слое фоторезиста над контактными окнами к области p^+, как и для омических контактов к эмиттеру [8].

Ионы бора внедряли через пленку Mo ~100 нм при энергии E_2 = 60–100 кэВ и дозе $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ ион/см^2. После снятия фоторезиста напыляли слой алюминия и проводили термообработку в атмосфере аргона при 500 °С. Далее после фотолитографии по металлу, при которой формировали межсоединения, проводили измерение параметров транзисторов в специальных режимах.

В таблице 1 приведены данные измерения параметров транзисторов после проведения операции облучения Mo/p^+Si контактов. При этом варьировали степень легирования p^+-пассивной базы (области p^+) с целью изучения возможности снижения дозы внедрения ионов B^+ при формировании структуры транзисторов, что позволило бы сократить время обработки и тем самым повысить технологичность приборов. Кроме того, как показали исследования, см., например, [3, 4, 9], для создания низкоомных стабильных контактов достаточно проводить легирование при дозах значительно более низких по сравнению со штатными ($6.875 \cdot 10^{15}$ ион/см^2).

Таблица 1. Параметры КТ637А-2 при облучении ионами бора омических контактов Mo/p^+Si к p^+-пассивной базе (области p^+)

Table 1. Parameters of KT637A-2 when irradiated with boron ions of ohmic contacts Mo/p^+Si to p^+-passive base (p^+ area)

Доза легирования области p^+ D_1, ион/см^2	Доза облучения контактов D_2, ион/см^2	$I_{КБО}$, мкА	$I_{КЭО}$, мкА	$I_{ЭБО}$, мкА	$R_Э$, Ом	$h_{21Э}$	$t_{рас}$ мкс
$6.875 \cdot 10^{15}$	–	26	2.6	0.4	0.5	89	23
	$6.25 \cdot 10^{14}$	1.3	1.2	0.3	0.4	94	22
$5.00 \cdot 10^{15}$	–	2.1	3.0	0.9	0.4	88	29
	$6.25 \cdot 10^{14}$	0.5	0.6	0.3	0.4	96	28
$2.5 \cdot 10^{15}$	–	14	20	0.2	0.5	105	29
	$6.25 \cdot 10^{14}$	0.4	0.4	0.2	0.4	110	28

При проведении экспериментов на приборах режимы облучения контактов выбирались, преимущественно, как и при исследовании на тестовых образцах [9].

Результаты и их обсуждение

Из таблицы видно, что уменьшение дозы легирования области p^+ транзистора вплоть до $2.5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 не приводит к значительному изменению величины параметров транзисторов. Отмечено лишь увеличение значений токов утечки *p–n*-переходов, которые в ряде случаев превышают предельно допустимые значения равные $1 \cdot 10^{-5}$ А. При этом пробивные напряжения транзистора остаются в пределах нормы. Это свидетельствует о возможности снижения величины дозы легирования области p^+ базы по сравнению с применяемой при производстве СВЧ-транзисторов по крайней мере в 2 раза, что во столько же раз сокращает время проведения операции легирования.

Облучение контактов Mo/p^+Si ионами B^+ и последующая термообработка при 500 °С, однако, приводит к снижению величины токов утечки *p–n*-переходов, некоторому уменьшению сопротивления эмиттера $R_Э$ и повышению коэффициента усиления $h_{21Э}$ транзисторов. В целом можно отметить, что в результате облучения ионами B^+ контактов Mo/p^+Si происходит улучшение параметров активных структур СВЧ-транзисторов.

Отметим, что для определения меры влияния ионного облучения ионами фосфора сформированных омических контактов Mo/n^+Si к эмиттерам КТ637А-2 на параметры активных структур, сформированных в эпитаксиальном слое, кроме измерения токов утечки *p–n*-переходов коллектор–база $I_{КБО}$, эмиттер–база $I_{ЭБО}$ и участка коллектор–эмиттер $I_{КЭО}$, сопротивления эмиттера $R_Э$, коэффициента усиления $h_{21Э}$ были проведены и измерения постоянного напряжения эмиттер–база $U_{ЭБ}$ [9]. Установлено, что величина токов утечек *p–n*-переходов транзисторов после облучения омических контактов Mo/n^+Si к эмиттерам не изменяется. Изменения $R_Э$ и величины падения $U_{ЭБ}$ не зare-

гестрировано. Происходит, как и для транзисторов КТ916А [6], снижение величины $h_{21Э}$ примерно на 30 %. Это может быть объяснено увеличением скорости рекомбинации носителей заряда вблизи границы раздела металл–полупроводник за счет образования в результате облучения контактов ионами P^+, слоя имеющего высокую концентрацию атомов отдачи молибдена и точечных дефектов, что эквивалентно включению последовательно сопротивлению эмиттера $R_Э$ дополнительного сопротивления.

Это эффект может быть полезен для получения равномерного токораспределения в многоэмиттерных транзисторах, в которых для этих целей создают пленочные нихромовые или молибденовые резисторы.

Сравнение результатов измерения параметров КТ637А-2 при облучении омических контактов Mo/p^+Si ионами B^+ к базе и при облучении контактов Mo/n^+Si к эмиттерам ионами P^+ демонстрирует, что в целом облучение ионами омических контактов к мелкозалегающим *p*–*n*-переходам не вызывает значительных изменений параметров активных полупроводниковых структур.

Заключение

Выполнена работа по созданию и облучению с помощью пучков ускоренных частиц определенной энергии в область границы раздела сформированных омических контактов Mo/p^+Si к базе КТ637А-2 на его свойства. Для определения степени влияния облучения ионами контактов на параметры активных структур, сформированных в эпитаксиальном слое монокремния, были произведены измерения параметров токов утечки *p*–*n*-переходов, сопротивление эмиттера, время рассасывания неосновных носителей и коэффициент усиления транзистора.

Установлено, что облучение контактов ионами бора не приводит к деградации параметров активных планарных структур СВЧ-транзисторов. Наблюдается, однако, снижение токов утечки *p*–*n*-переходов. Это дает возможность целенаправленно управлять свойствами имплантированного кремния и улучшать параметры дискретных приборов и ИС с глубиной залегания *p*–*n*-переходов менее 100 нм.

Библиографические ссылки

1. Le D.H., Mayer J.W. Ion-Implanted Semiconductor Devices. *Proceedings of the IEEE* 1974; 62(9): 1241-1255.
2. Челядинский А.Р., Комаров Ф.Ф. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии. *Успехи физических наук* 2003; 173 (8): 813-846.
3. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П., Соловьев Я.А. Управляемая трансформация параметров кремниевых биполярных СВЧ-транзисторов ионными пучками. В кн.: Сиберт С.Д., отв. за выпуск. Материалы 7-й Всероссийской научно-технической конференции «Обмен опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем (СВЧ – 2018)». (17 – 18 апреля 2018 года), г. Омск. Омск: Издательство ОмГТУ; 2018. С. 253-288.
4. Снитовский Ю.П. Изменение электрических свойств границы раздела металл–полупроводник под действием ионного облучения. *Вестник Югорского государственного университета* 2018; (4): 7-22.
5. Snitovsky Yu.P. The formation of ohmic contacts of molybdenum/silicon at ion implantation into the interface region. In book: Edited by: Nikolay Ratakhin, Nikolai Koval. Alexey Yakovlev, Alexey Markov. Abstracts 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018). (September 16 – 22, 2018), Tomsk Russia. Tomsk: TPU Publishing House, 2018. P. 372.
6. Снитовский Ю.П. Влияние облучения ионами фосфора омических контактов на параметры транзисторов. *Электронная промышленность* 1992; (1): 59-60.
7. Снитовский Ю.П. Новая технология изготовления мощных СВЧ-транзисторов. В кн.: Братчиков А.Н., редактор. Материалы 14-й Международной крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». (13-17 сентября 2004 года), г. Севастополь. Крым. Украина. (КрыМиКо' 2004). Севастополь: Севастопольский нац. техн. ун-т, 2004. С. 568-569.
8. Снитовский Ю.П., Нелаев В.В., Ефремов В.А. Способ изготовления транзистора. Патент BY 15265. Опубл. 30.12.2011.
9. Снитовский Ю.П. Формирование омических контактов молибден/кремний при ионной имплантации в область границы раздела. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2018; 61 (8/2): 155-159.

References

1. Le D.H., Mayer J.W. Ion-Implanted Semiconductor Devices. *Proceedings of the IEEE* 1974; 62(9): 1241-1255.
2. Cheljadinskij A.R., Komarov F.F. Defektno-primesnaja inzhenerija v implantirovannom kremnii. [Defectno-impurity engineering in implanted silicon]. *Uspehi fizicheskih nauk* 2003; 173(8): 813-846. (in Russian).
3. Soloduha V.A., Snitovskij Ju.P., Solov'ev Ja.A. Upravljaemaja transformacija parametrov kremnievyh bypolyarnyh SVCh-tranzistorov ionnymi puchkami. V kn.: Sibert S. D., otv. Za vypusk. Materialy 7-j Vserossijskoj nauchno-technicheskoy konferencii «Obmen opytom v oblasti sozdanija sverhshirokopolosnyh radiojelectronnyh system (SVCh – 2018)». (17 – 18 aprelja 2018 goda), g. Omsk. Omsk: Izdatel'stvo OmGTU; S. 253-288.
4. Snitovskij Ju.P. Izmenenia jelektricheskih svojstv granicy razdela metall–poluprovodnik pod dejstviem ionnogo oblu-chenija. *Vestnik Jugorskogo universiteta* 2018; (4): 7-22.
5. Snitovsky Yu.P. The formation of ohmic contacts of molybdenum/silicon at ion implantation into the interface region. In book: Edited by: Nikolay Ratakhin, Nikolai Koval. Alexey Yakovlev, Alexey Markov. Abstracts 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018). (September 16 – 22, 2018), Tomsk Russia. Tomsk: TPU Publishing House, 2018. P. 372.
6. Snitovskij Ju.P. Vlijanie obluchenija ionami fosfora omicheskih kontaktov na parametry tranzistorov. *Jelektronnja promyshlennost'* 1992; (1): 59-60.
7. Snitovskij Ju.P. Novaja tehnologija izgotovlenija moshhnyh SVCh-tranzistorov. V kn.: Bratchikov A.N., redactor. Materialy 14-j Mezhdunarodnoj krymskoj konferencii «SVCh-tehnika i telekommunikacionnye tehnologii». (13 – 17 sentjabra, 2004 goda), g. Sevastopol'. Krym. Ukraina. (KryMiKo' 2004). Sevastopol': Sevastopol'skij nac. tehn. un-t, 2004. S. 568-569.
8. Snitovskij Ju.P., Nelaev V.V., Efremov V.A. Sposob izgotovlenija tranzistora. Patent BY 15265. Opubl. 30.12.2011.
9. Snitovskij Ju.P. Formirovanie omicheskih kontactov molibden/kremnij pri ionnoj implantacii v oblast' granicy razdela [The formation of ohmic contacts of molybdenum/silicon at ion implantation into the interface region]. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizica* 2018; 61(8/2); 155-159. (in Russian).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОКСИДОВ В БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ Al И СПЛАВАХ Al-Cr

И.И. Ташлыкова-Бушкевич[1)], В.Г. Шепелевич[2)], М. Аматти[3)], Л. Грегоратти[3)], М. Кискинова[3)], А.И. Бейда[1)], В.Ю. Рагиня[1)], Д.А. Хмурович[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь*, *iya.itb@bsuir.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*, *shepelevich@bsu.by*
[3)]*Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza 34012, Trieste, Italy, luca.gregoratti@elettra.eu, matteo.amati@elettra.eu, maya.kiskinova@elettra.eu*

Выполнено исследование формирования в результате сверхбыстрой закалки из расплава гидроксидов и оксида алюминия в фольгах алюминия и сплавов Al-Cr методами сканирующей фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и рентгеноструктурного анализа. На поверхности быстрозатвердевших фольг сплавов Al-Cr обнаружены участки с повышенным и пониженным содержанием хрома. Установлено влияние хрома на окисление алюминия. Области, обогащенные хромом, характеризуются преобладанием металлической компоненты рентгеновских фотоэлектронных спектров Al2p, соответствующей алюминию в металлическом состоянии. Обедненные хромом области преимущественно состоят из оксида алюминия, а также таких гидроксидов алюминия, как гиббсит, диаспор и бемит. Отжиг фольг при температуре 300°C приводит к частичному преобразованию гиббсита в бемит.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация; сплавы Al-Cr; сканирующая фотоэлектронная спектроскопия; рентгеноструктурный анализ; гидроксиды.

SYNCHROTRON RADIATION APPLICATION TO PHOTOELECTRON MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF HYDROXIDES IN RAPIDLY SOLIDIFIED AL AND AL-CR ALLOYS

Iya Tashlykova-Bushkevich[1)], Vasiliy Shepelevich[2)], Matteo Amati[3)], Luca Gregoratti[3)], Maya Kiskinova[3)], Artsiom Beida[1)], Uladzislau Rahinia [1)], Daniil Khmurovich[1)]
[1)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, shepelevich@bsu.by*
[3)]*Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza 34012, Trieste, Italy, luca.gregoratti@elettra.eu, matteo.amati@elettra.eu, maya.kiskinova@elettra.eu*

The investigation of hydroxides and oxide of aluminium in rapidly solidified foils of Al and Al-Cr alloys has been performed by means of scanning photoelectron microscopy and X-ray powder diffraction. Synchrotron-based photoelectron microscopy was chosen as a powerful tool for comprehensive characterization of novel materials in imaging mode and micro-spectroscopy (μ-XPS) mode at selected locations of foil surface. In Al-Cr alloys, surface areas with increased and lowed chrome content were observed. The effect of chrome on aluminum oxidation is established. The areas enriched with chrome are characterized by prevalence of metallic component of Al2p μ-XPS spectra which corresponds to aluminium in metallic state. The areas which are impoverished by chrome are mainly composed of aluminum oxide and aluminium hydroxides such as gibbsite, diaspore and boehmite.

Keywords: rapid solidification; Al-Cr alloys; scanning photoelectron microscopy; X-ray powder diffraction; hydroxides.

Введение

При применении высокопрочных алюминиевых сплавов в системах хранения газообразного водорода под давлением одним из ключевых аспектов обеспечения безопасности является предотвращение водородного охрупчивания в материалах, контактирующих с агрессивной средой - водородом. Однако механизмы водородного охрупчивания в сплавах алюминия, представляющих коммерческий интерес, до сих пор остаются спорными [1,2]. В связи с этим изучение влияния на захват и диффузию водорода структурно-фазового состояния алюминиевых сплавов, полученных в условиях сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР), представляет практический и научный интерес для решения проблемы водородного охрупчивания в сплавах на основе алюминия.

Выполненные нами исследования демонстрируют возможность ослабления вредного влияния водорода в алюминиевых сплавах за счет создания высокоэнергетических необратимых ловушек атомов водорода, эффективно удерживающих его в объеме материала. Методом термодесорбционного анализа для быстрозатвердевших (БЗ) фольг Al и его бинарных сплавов с Cr, который широко применяется для повышения температуры рекристаллизации промышленных материалов, обнаружено, что в роли таких ловушек могут выступать включения оксидов алюминия [3,4]. Изучение влияния сильных обратимых и необратимых ловушек водо-

рода на десорбцию водорода из БЗ алюминиевых сплавов, указывает на то, что их прямая идентификация в микроструктуре, как отмечается авторами работ [5-7], позволит глубже понять механизмы водородного охрупчивания алюминиевых материалов в энергетических технологиях. Поэтому в задачи микроструктурного анализа, выполняемого для понимания изменения поведения водорода в алюминиевых сплавах в условиях высокоскоростной кристаллизации, входит получение информация о химическом составе как отдельных фаз, так и структурных составляющих БЗ образцов.

В настоящей работе в БЗ Al и сплавах Al-Cr исследовано формирование оксида и гидроксидов алюминия методами сканирующей фотоэлектронной спектроскопии (СФЭС) и рентгеноструктурного анализа. Применение СФЭС благодаря использованию синхротронного излучения высокой интенсивности открывает новые возможности для комплексного исследования микроструктуры, химического и фазового состава БЗ алюминиевых сплавов с субмикронным разрешением.

Методика эксперимента

Фольги алюминия (99.9999%) и сплавов Al-1.0; 3.0Cr (ат.%) были получены методом центробежной закалки расплава при частоте вращения медного барабана 1500 об/мин. Скорость охлаждения расплава составляла порядка 10^6 K/c [8]. Толщина фольг была 50-100 мкм, ширина – 5-10 мм.

Исследование структуры и химического состава фольг методом СФЭС было выполнено в двух режимах - режиме визуализации и спектроскопическом режиме микро-рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (микро-РФЭС) - на станции ESCA синхротрона ELETTRA (Италия). Перед началом анализа для очистки поверхности образцов от избыточного углерода было выполнено травление ионами аргона с энергией 2 кэВ. Диаметр пучка синхротронного излучения был 100 нм. Глубина анализа при энергиях фотонов 650 эВ составила несколько нм, энергетическое разрешение – 0.2 эВ, пространственное разрешение было меньше 0.1 мкм. Фотоэмиссионные спектры обрабатывались после вычитания линии фона, аппроксимированной функцией Ширли [9]. Анализ химического состояния элементов проводили с использованием литературных данных [10-12].

Фазовый состав свежезакаленных и отожженных при 300°C образцов изучали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (U=40 кВ, I=40 мА) с использованием Cu *Kα*-излучения (λ=0.15406 нм). Для идентификации фаз была использована база данных ICCD PDF-2 (2013).

Результаты и обсуждение

На рис. 1*а* показано типичное СФЭС-изображение участка контактирующей с воздухом поверхности фольги сплава Al-3.0Cr, полученное при записи фотоэмиссионного сигнала $Cr2p_{3/2}$. Как известно, контраст необработанного изображения отражает как элементный состав поверхности фольги, так и ее морфологию. Поскольку в наиболее ярких и темных областях преобладает вклад рельефа фольги, то это приводит к сильному усилению или ослаблению фотоэмиссионного сигнала из-за локальных изменений угла падения и регистрации. Для того чтобы удалить топографические артефакты и оставить только количественную химическую информацию были применены процедуры обработки изображений, описанные в литературе [13, 14]. На рис. 1*б* показано обработанное СФЭС-изображение, полученное после вычитания фона, где очевидно, что Cr распределен по поверхности фольг неравномерно. Области, обедненные хромом, визуально имеют вид затемненных.

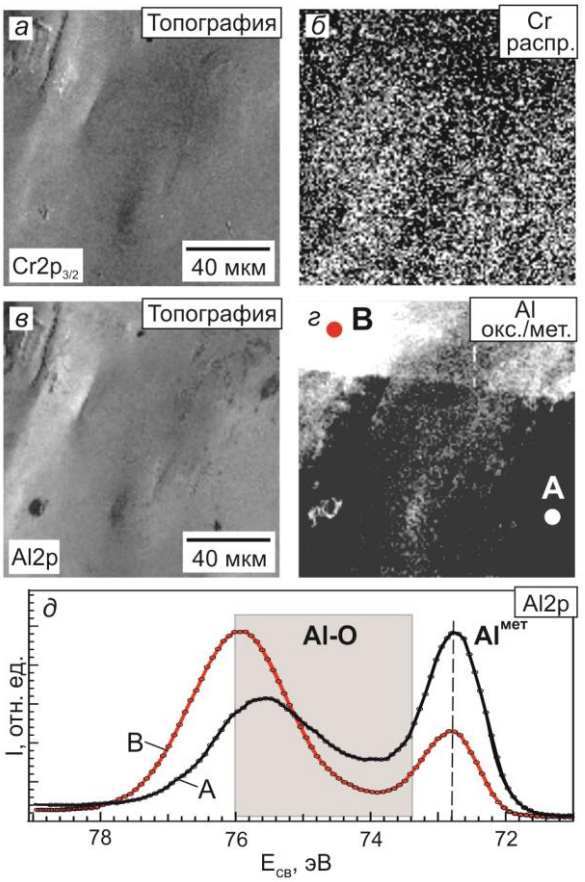


Рис. 1. СФЭС анализ контактирующей с поверхностью медного барабана поверхности фольги сплава Al-3.0Cr: *а* – СФЭС-изображение $Cr2p_{3/2}$ участка поверхности фольги 130 × 130 мкм^2; *б* – карта распределения Cr в области участка (*а*); *в* – СФЭС-изображение Al2p участка (*а*) поверхности фольги 130 × 130 мкм^2; *г* – карта распределения относительной концентрации окисленного алюминия в области участка (*а*); *д* – линия Al2p в микро-РФЭС спектрах от областей A и B (*г*)

Fig. 1. SPEM analysis of an air-side surface of Al-3.0Cr alloy foil: *a* – 130 × 130 μm^2 SPEM image for Cr $2p_{3/2}$ map; *b* – Cr/background map of area (*a*) of the sample; *v* – 130 × 130 μm^2 SPEM image for Al 2p map of area (*a*) of the sample; *g* - chemical map illustrating the relative local concentration of oxidized aluminium in area (*a*) of the sample; *d* - typical Al 2p μ-XPS spectra acquired in areas marked A and B in (*g*)

На необработанных СФЭС-изображениях характерного участка поверхности изучаемой фольги, полученных при записи фотоэмиссионного сигнала Al2p, преобладают те же особенности рельефа, что и на карте Cr (см. рис. 1*а* и *в*). Согласно задачам

данного исследования для получения карты распределения Al по поверхности фольги требовалось не только удалить вклад рельефа, но и преобразовать информацию о распределении Al в окисленном состоянии и Al в металлическом состоянии.

Используя хорошо различимые оксидные и металлические компоненты в спектрах Al2p, мы удалили вклад топографии, разделив изображения, полученные при записи сигнала от фотоэлектронов с энергией, соответствующей энергии связи оксида Al и металлического Al соответственно (рис. 1*г*). Сравнивая карты распределения Cr и оксидированного Al, можно увидеть четкую корреляцию между областями более высокого/низкого содержания Cr и более низкого/высокого содержания оксида Al. Установленный эффект подавления оксидирования алюминия в поверхностных областях фольг, обогащенных хромом, подтверждается микро-РФЭС измерениями, приведенными ниже.

На рис. 1*д* представлены микро-РФЭС спектры Al2p фольги сплава Al-3.0Cr, записанные в областях поверхности, обозначенных как A и B на рис. 1*г*, соответственно обогащенных и обедненных хромом. В спектрах наблюдаются две линии: первая с энергией связи равной 72.8 эВ соответствует алюминию в металлическом состоянии и имеет наибольшую интенсивность в спектре, полученном для области A. Вторая линия с положением пика в интервале 73.4-76.0 эВ характерном для Al-O связей, являясь относительно широкой, смещается в область более высоких значений энергии связи при перемещении области анализа из точки A в точку B. Обнаруженное изменение структуры спектров Al2p-уровня при переходе из обогащенной хромом области (кривая A) в обедненную хромом область (кривая B) свидетельствует о том, что, во-первых, в областях, обедненных хромом, преобладающей фазой является оксид алюминия Al_2O_3 с энергией связи 75.7 эВ. Во-вторых, кроме ожидаемых химических соединений – оксидированного и металлического алюминия – в фольгах формируются гидроксиды. Однако установить точную природу гидроксидов алюминия по микро-РФЭС спектрам затруднительно из-за их сложной многокомпонентной структуры, а также противоречивости литературных данных об энергиях связи высокоэнергетических компонент в разложении линий алюминия [10-12]. Поэтому фазовый состав фольг чистого алюминия и его сплавов с хромом в данной работе был дополнительно изучен методом рентгеноструктурного анализа.

Характерные дифрактограммы свежезакаленных и отожженных при температуре 300°C фольг чистого алюминия, а также сплавов Al-Cr приведены на рис. 2. Установлено, что кроме рефлексов Al, дифракционных пиков оксида алюминия α-Al_2O и дополнительных отражений в сплаве Al-3.0Cr, соответствующих фазе Al_7Cr, дифрактограммы образцов содержат рефлексы, соответствующие гиббситу (γ-$Al(OH)_3$), диаспору (α-AlOOH) и бемиту (γ-AlOOH), штрихдиаграммы которых приведены в нижней части рис. 2. Наличие выраженных рефлексов на дифрактограммах свидетельствуют о кристаллическом строении гидроксидов. Следует отметить, что в отожженных фольгах интенсивность дифракционных отражений гиббсита существенно снижается, в то время как интенсивность рефлексов бемита возрастает. Полученные данные указывают на то, что гиббсит при отжиге частично преобразуется в бемит. Таким образом, методом рентгеновской дифракции, позволяющим с достаточной точностью определять фазовые переходы различных соединений алюминия в процессе термической обработки, определено, что отжиг при 300°C способствует образованию повышенного количества бемитовой фазы в фольгах.

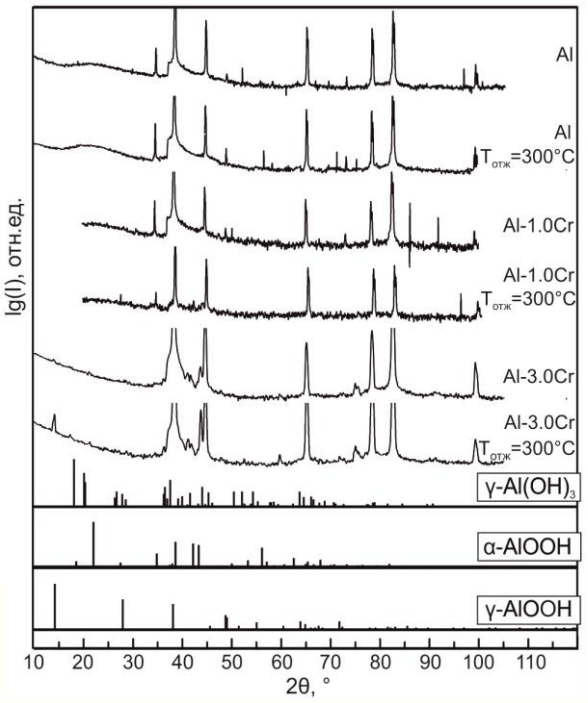


Рис. 2. Дифрактограммы свежезакаленных и отожженных при 300°C фольг чистого Al, а также сплавов Al-Cr

Fig. 2. Diffraction patterns of as-cast and annealed at 300°C foils of pure Al and Al-Cr alloys

В целом данные рентгеноструктурного анализа подтверждают выводы СФЭС о формировании в результате СБЗР гидроксидов алюминия в БЗ алюминии и сплавах Al-Cr. Полученные результаты о химическом и фазовом составе поверхности фольг позволят в дальнейшем выполнить анализ изменения структурно-фазового состояния БЗ алюминиевых материалов на поверхности и в объеме образцов при термической обработке, применяя современные ядерно-физические методы, с целью установления влияния легирующих элементов и водорода на структуру и свойства сплавов алюминия в условиях гипервысоких скоростей охлаждения.

Заключение

В результате комплексного физико-химического анализа БЗ фольг Al и его сплавов с хромом методами СФЭС с использованием синхротронного излучения и рентгеновской дифракции обнаружена зависимость фазового состава поверхности образцов от содержания хрома. Полученные при высокоскоростной кристаллизации фольги характеризуются неоднородным распределением хрома по по-

верхности образцов. Относительная доля оксида и гидроксидов алюминия, включая тригидроксид алюминия гиббсит и оксигидроксиды алюминия бемит и диаспор, возрастает в областях с пониженным содержанием хрома. Напротив, повышение содержание хрома подавляет оксидирование алюминия. Получено, что в результате отжига при 300°C гиббсит частично преобразуется в бемит.

Благодарности

Работа частично поддержана Международным центром теоретической физики им. А. Салама (ICTP, грант № SMR 2424). Исследования методом СФЭС были выполнены в рамках проекта № 20120120 на источнике синхротронного излучения ELETTRA (станция ESCA, Триест, Италия).

Библиографические ссылки

1. Qin W., Szpunar J.A. A general model for hydrogen trapping at the inclusion-matrix interface and its relation to crack initiation. *Philosophical Magazine* 2017;97(34):1-21.
2. Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38:1 141−1154.
3. Tashlykova-Bushkevich I.I, Amati M., Alemán B., Sezen H., Gregoratti L., Kiskinova M. Hydrogen behavior in AlCr alloys: synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 9100-9107.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Horikawa K., Itoh G. The role of Cr in H desorption kinetics in rapidly solidified. *Al. Mater. Sci. Forum* 2014; 783-786: 264-269.
5. Thankachan T., Prakash K.S., Pleass C.D., Rammasamy D., Prabakarand B., Jothi S. Artificial neural network to predict the degraded mechanical properties of metallic materials due to the presence of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017; 42(47): 28612-28621.
6. Shen S., Song X., Li Q., Li X., Zhu R., Yang G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of Jethete M152 martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 2019; 740-741: 243-251.
7. Zheng W., He Y., Yang J., Gao Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. *J. Manuf. Processes* 2018; 36: 126-137.
8. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния. Москва: Металлургия; 1982. 168 с.
9. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 1972; 5: 4709-4714.
10. Wagner C.D, Passoja D.E, Hillery H.F, Kinisky T.G, Six H.A, Jansen W.T., et al. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon–oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol*. 1982; 21: 933-944.
11. Moulder J.F, Stickle W.F, Sobol P.E, Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.; 1992. 261 p.
12. Sedláček L., Matolínová I., Veltruská K., Matolín V. Study of Pd-Al interactions on Pd/AlOx/Al systems during CO adsorption and desorption cycles: XPS and LEIS. *Surf. Sci.* 2004; 566-568: 1035-1039.
13. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E., Cautero G., Fava C., Lacovig P., et al. 48-Channel electron detector for photoemission spectroscopy and microscopy. Rev. Sci. Instrum. 2004;75:64-68.
14. Gregoratti L., Marsi M., Cautero G., Kiskinova M., Morrison G.R., Potts A.W. Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: multichannel data acquisition. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 2001;467-468:884-888.

References

1. Qin W., Szpunar J.A. A general model for hydrogen trapping at the inclusion-matrix interface and its relation to crack initiation. *Philosophical Magazine* 2017;97(34):1-21.
2. Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 1141−1154.
3. Tashlykova-Bushkevich I.I, Amati M., Alemán B., Sezen H., Gregoratti L., Kiskinova M. Hydrogen behavior in AlCr alloys: synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 9100-9107.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Horikawa K., Itoh G. The role of Cr in H desorption kinetics in rapidly solidified *Al. Mater. Sci. Forum* 2014; 783-786: 264-269.
5. Thankachan T., Prakash K.S., Pleass C.D., Rammasamy D., Prabakarand B., Jothi S. Artificial neural network to predict the degraded mechanical properties of metallic materials due to the presence of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017;42(47): 28612-28621.
6. Shen S., Song X., Li Q., Li X., Zhu R., Yang G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of Jethete M152 martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 2019;740-741:243-251.
7. Zheng W., He Y., Yang J., Gao Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. J. Manuf. Processes 2018; 36: 126-137.
8. Miroshnichenko, I.S. Zakalka iz zhidkogo sostojanija [Quenching from liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. (In Russian).
9. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 1972; 5: 4709-4714.
10. Wagner C.D, Passoja D.E, Hillery H.F, Kinisky T.G, Six H.A, Jansen W.T., et al. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon–oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol*. 1982; 21: 933-944.
11. Moulder J.F, Stickle W.F, Sobol P.E, Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.; 1992. 261 p.
12. Sedláček L., Matolínová I., Veltruská K., Matolín V. Study of Pd-Al interactions on Pd/AlOx/Al systems during CO adsorption and desorption cycles: XPS and LEIS. *Surf. Sci.* 2004; 566-568: 1035-1039.
13. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E., Cautero G., Fava C., Lacovig P., et al. 48-Channel electron detector for photoemission spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2004; 75: 64-68.
14. Gregoratti L., Marsi M., Cautero G., Kiskinova M., Morrison G.R., Potts A.W. Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: multichannel data acquisition. Nucl. Instrum. *Methods Phys. Res. A* 2001; 467-468: 884-888.

Авторский указатель / Author Index

Abadias G. 33, 435
Akylbekov A.T. 341
Akylbekova A.D. 338
Apel Pavel Yu. 190
Aralbayeva G. 123
Baimukhanov Z. 338, 341
Baizhumanov M. 341
Balakhayeva R.K. 341
Banys J. 542
Barkouskay M. 33
Blokhin A.P. 26
Borzdov A.V. 23
Borzdov V.M. 23
Dauletbekova A. 123, 338, 341
Fadeeva E.A. 110
Fedotov A.K. 190
Fedotova V.V. 190
Gaidar G.P. 94, 193, 196
Giniyatova Sh. 338, 341
Gorbachev A.A. 344
Gumiennik U.E. 190
Hu Duo 186
Ibrayeva A.D. 97
Kadyrzhanov K.K. 346, 351
Karpov S.A. 103
Khiem L.H. 113
Kislitsin S.B. 120
Komarov F.F. 338, 348
Korolev D.S. 348
Kozlovskiy A.L. 107
Macutkevic J. 542
Makhavikou M. 348
Malashevich A.A. 33, 435
Markevich V.P. 110
Medvedeva I.F. 110
Milchanin O.V. 348
Murin L.I. 110
Mutali A. 97
Naveh N. 442
Neethling J. 100, 113
Nguyen T.V. 113
Novikov A.V. 190
O'Connell J.H. 97, 113, 117, 123
Olivier Jaco 100
Omarova A. 346
Parkhomenko I.N. 348
Pinkovska M.B. 94
Povedailo V.A. 26
Ren Chengyan 186
Ronning C. 348
Rymzhanov R. 117
Ryskulov A.E. 120
Saifulin Maxim 123
Saladukhin I.A. 33, 435
Sela R. 442
Shao Tao 186
Skuratov V.A. 97, 117, 123
Sohatsky A.S. 113
Starchyk M.I. 94
Svito Ivan A. 190
Tian Xiubo 228
Tolkachev V.A. 26
Tolkacheva E.A. 110
Tolstolutskaya G.D. 103
Tretinnikov O.N. 344
Trokhimchuck P.P. 30
Uglov Vladimir 33
Usseinov A.B. 338
Varnina V.I. 94
Vlasukova L.A. 338, 341, 348
van Vuuren Arno Janse 97, 100, 123
Wendler E. 348, 505
Wieck A. 139
Yakovlev D.L. 26
Yan Ping 186
Yurasov D.V. 190
Zaph M. 348
Zdorovets M.V. 123, 338
Zhang Chuansheng 186
Zikirina A. 351
Zlotski S.V. 33, 435
Zukowski Pawel 190
Абдулхади Х.Д. 199
Абзаев Ю.А. 261
Авджян К.Е. 477
Адамчук Д.В. 442
Адинцов Н.В. 505
Азаренков Н.А. 232
Азарко И.И. 126
Алексеева В.В. 276
Амасев Д.В. 402
Аматти М. 558
Анашкина Н.Е. 218
Аникин М.Н. 37, 539, 552
Анищик В.М. 413, 461, 477
Антонов В.А. 308
Асадчиков В.Е. 130
Асланов С.В. 239, 269
Асташинский В.М. 324, 328, 501
Ахмадеев Ю.Х. 320, 457
Ашкинази Е.Е. 438
Базаров В.В. 40, 464
Бакеев И.Ю. 64
Баран Л.В. 53, 353, 424
Басалай А.В. 324
Баталов Р.И. 201, 205, 284
Баязитов Р.М. 201, 205, 284
Бегишев Е.М. 209
Бейда А.И. 558
Белов А.И. 153
Белоус В.А. 213
Белько В.И. 134
Белько Н.В. 356, 359
Бибик Н.В. 328
Бокова-Сирош С.Н. 398
Болдырев К.Н. 174
Боргардт Н.И. 398
Босак Н.А. 424
Бринкевич Д.И. 43, 169, 292
Бринкевич С.Д. 43, 169
Бузмаков А.В. 514
Букжелева Т.А. 409
Бумай Ю.А. 40, 371
Бунин И.Ж. 218

Бурдовицин В.А. 235
Бурмаков А.П. 362
Буцень А.В. 413
Бушкевич И.А. 505
Быков Ю.В. 56
Быценко О.А. 331, 334
Быченок Д.С. 442
Вабищевич Н.В. 43
Вабищевич С.А. 43
Валеев В.Ф. 83, 405, 526
Валеева Л.Р. 526
Варлачев В.А. 37, 539, 552
Василец В.Н. 365
Васильев С.В. 46, 50, 221
Вахитов И.Р. 209, 224, 464
Вилья Н. 228
Власов И.И. 174
Вовк Р.В. 232
Воеводин В.Н. 232
Волков Р.Л. 398
Вырко С.А. 265, 302
Высоцкий В.И. 160
Гаврилин И.М. 398
Гаврилов С.А. 398
Гайдук П.И. 368
Галенко Е.Н. 428
Гаубас Э. 156
Гацкевич Е.И. 53
Герцрикен Д.С. 276, 468, 471
Гиро А.В. 166
Гладких Т.М. 137
Гладышева А.Н. 64
Головчук В.И. 40, 371
Голосов Д.А. 228, 235
Гончаров В.К. 508, 511
Горбачев А.А. 375
Горбачук Н.И. 139, 265
Горушко В.А. 316
Гревцева И.Г. 239, 269
Грегоратти Л. 558
Григорук В.И. 160
Григорьев М.В. 514
Гринюк Е.В. 169
Громов В.Е. 489
Гумаров А.И. 205, 224, 464
Гусаков В.Е. 134
Гусаков Г.А. 518
Гусакова О.В. 242
Гусакова С.В. 53, 481, 501
Гутаковский А.К. 308
Данилина Т.И. 446
Денисов В.В. 522
Денисова Ю.А. 522
Деревяго А.Н. 178, 302
Дешковская А.А. 143
Добели М. 224
Домнич И.С. 213
Дорожкин Н.Н. 134
Дорожко А.В. 481
Доросинец В.А. 245
Дравин В.А. 174, 265
Дулов Е.Н. 284, 288
Дыбов В.А. 378
Дьячкова И.Г. 130, 514
Дю В.Г. 90
Евдокимов А.Ю. 328
Евтюгин В.Г. 526
Егизбек К. 381
Егоров И.С. 530
Егоров С.В. 56
Елисеева Н.Ю. 393
Еремеев А.Г. 56
Ерофеев М.Е. 383
Ефименко С.В. 160
Жидик Е.В. 386, 446
Жидик Ю.С. 386, 446
Жидков М.В. 67, 312
Жилинский В.В. 498
Завадский С.М. 228, 235, 248
Заднепровский Ю. 213
Зайков В.А. 60
Заяц Г.М. 163, 182
Здоровец М.В. 137
Зенин А.А. 64
Золотов Д.А. 130
Золотухин Д.Б. 248, 533, 536
Иванов А.А. 424
Иванов А.Ю. 46, 50, 221
Иванов Ю.Ф. 251, 255, 261
Иванова А.Г. 178
Иванова О.В. 255
Ивлев Г.Д. 53, 60
Игнатенко О.В. 126
Исаенкова М.Г. 331, 334
Исич Г. 485
Исмаилов Д.Р. 508
Кабышев А.В. 454
Кавамура Х. 548
Каганович Н.А. 235
Кадыржанов К.К. 172
Казанский А.Г. 402
Казючиц В.Н. 147
Казючиц Н.М. 147
Калиниченко А.И. 150
Камчатная С.Н. 232
Каназава Х. 548
Канюков Е.Ю. 137
Каргин Ю.Ф. 90
Кароза А.Г. 424
Карпович И.А. 126
Карыев Л.Г. 258
Кирилкин Н.С. 147
Кискинова М. 558
Кислицин С.Б. 261
Кистенева М.Г. 90
Китлер В.Д. 312
Климов А.С. 64
Климович И.М. 60
Клопотов А.А. 261
Ковалев А.И. 265
Коваль Н.Н. 320, 457, 522
Коваль Ю.Н. 276
Ковивчак В.С. 296, 390
Козлова М.В. 265
Козловский А.Л. 137, 172
Колобов Ю.Р. 67
Коломийцев А.С. 395
Колосов В.Ю. 393
Комар В.А. 126
Комаров А.Ф. 163, 182
Комаров Ф.Ф. 163
Кондратенко Т.С. 239, 269
Кондратова О.А. 489
Конов В.И. 438
Коновалова А.В. 126

Константинов С.В. 450
Конусов Ф.В. 454
Копылов В.И. 272
Копыцкий А.В. 46
Кормышев В.Е. 489
Королев Д.С. 153
Королик О.В. 147
Котосонова А.В. 395
Кохан В. 514
Кочерга М.В. 505
Крысина О.В. 320, 457
Ксеневич В.К. 442
Кужир П.П. 80
Кузьмицкий А.М. 324, 328, 501
Кулешов А.К. 461
Кулешов В.Н. 362
Лаппо А.Н. 77
Лапчук Н.М. 292, 302
Лапчук Т.М. 292
Ласковнев А.П. 324
Ластовский С.Б. 126, 156, 166
Латушкина С.Д. 272
Лаук А.Л. 454
Лебедев И.И. 37, 539, 552
Леонова Л.Ю. 239
Лепакова О.К. 312
Лигачев А.Е. 67, 312
Лиопо В.А. 221
Литвинов Ю.В. 232
Лобода В.Б. 492
Ломино Н.С. 213
Лопатин И.В. 251, 457
Лотков А.И. 272
Луговский А.П. 359
Лукашевич М.Г. 40, 371
Лыньков Л.М. 199
Людчик О.Р. 60
Лядов Н.М. 224, 288, 464
Мазанко В.Ф. 276, 468, 471
Макаренко Л.Ф. 156
Максюта Н.В. 160
Малашенко В.В. 70
Малашенко Т.И. 70
Мальтанова А.М. 356
Малютина-Бронская В.В. 413, 424
Марков А.Б. 474
Марценюк Л.С. 73
Мейсак Д.Н. 542
Мельников С.Н. 228, 235
Мечинский В.А. 80
Мильчанин О.В. 316
Миронов В.М. 276, 468, 471
Миронов Д.В. 276, 468, 471
Мисевич А.В. 77
Мискевич С.А. 163, 182
Михайлов А.Н. 153
Михайлов К.А. 296
Могильный В.В. 280
Мойзес П. 485
Молл М. 156
Москвин П.В. 320, 457
Мяконьких А.В. 308
Назипов Р.А. 284, 288
Наймушин А.Г. 37, 539, 552
Нгуен Т.Д. 228, 235
Неверовская А.В. 292
Невзоров Д.И. 43
Никольская А.А. 153
Новиков Г.А. 201, 284, 288
Новицкий Н.Н. 428
Новомлынец О.А. 276, 468
Нуждин В.И. 83, 405, 526
Образцова Е.Д. 398
Овчинников О.В. 239, 269
Оджаев В.Б. 40, 292, 545
Окс Е.М. 64, 235, 248
Олешкевич А.Н. 292
Осин Ю.Н. 526
Островерхов Е.В. 522
Ота А. 548
Павликов А.В. 398, 402
Павлов Е.А. 156
Павлов С.К. 454
Панарин А.Ю. 485
Панова Т.В. 296
Панфиленко А.К. 545
Пархоменко И.Н. 362
Пашаян С.Т. 413, 477
Перлович Ю.А. 331, 334
Петлицкий А.Н. 545
Петрикова Е.А. 255, 299, 320
Петух А.Н. 166
Пехота А.А. 508, 511
Пилипенко В.А. 316, 545
Пилько В.В. 481
Пинтилие И. 156
Плотников И.В. 56
Поволоцкий М. 514
Погребняк А.Д. 450, 492
Поддубная Н.Н. 409, 428
Подрез Я.Ю. 80, 442
Позняк С.К. 356
Поклонская О.Н. 174, 178, 302
Поклонский Н.А. 139, 265, 302
Покотило Ю.М. 166
Половинкин А.А. 378
Полосков А.В. 530
Попечиц В.И. 305
Поплавский В.В. 481
Попов В.П. 308
Попович А.Ф. 438
Посылкина О.И. 272
Потекаев А.И. 261
Потемкин Г.В. 67, 312
Почтенный А.Е. 77
Прокопенко Н.А. 299
Просолович В.С. 169, 292, 545
Прудник А.М. 199
Пузырев М.В. 508, 511, 518
Рагиня В.Ю. 558
Райченок Т.Ф. 424
Ральченко В.Г. 302, 438
Ранишенко Б.В. 485
Ремнев Г.Е. 454, 530
Рогалин В.Е. 438
Рогов А.М. 83, 405, 526
Романов Д.А. 255, 489
Романова Н.К. 548
Рубанникова Ю.А. 489
Руденко К.В. 308
Русальский Д.П. 461
Русецкий М.С. 147
Рыбаков К.И. 56
Рыгина М.Е. 251
Рыжков С.Г. 438

Рыжкова Г.С. 378
Рязанцева М.В. 218
Савин К.А. 402
Сайранбаев Д.С. 548
Сальников В.В. 526
Самцов М.П. 356, 359
Свито И.А. 166
Седов В.С. 438
Семенова Л.Е. 87
Семенчук Е.О. 50
Серебренников М. 530
Сериков Д.В. 378
Серокурова А.И. 409, 428
Ситкевич А.Л. 46
Ситкевич А.Л. 221
Слинченко Ю.А. 160
Смирнов М.С. 239, 269
Смирнов С.В. 90, 386
Смирнова К.В. 492
Смольников Н.В. 37
Смольников Н.В. 539, 552
Снитовский Ю.П. 555
Совык Д.Н. 438
Соловьев А.В. 474
Солодуха В.А. 316
Сорокин А.А. 56
Сорокин С. 67
Станкевич А.И. 280
Стародубец Е.Е. 292
Степанов А.Л. 83, 405, 526
Стешенко И.Г. 331, 334
Столбовой В.А. 492
Стрельницкий В. 150
Ступакевич В.Ю. 508
Сугак М.Г. 424
Сыртанов М.С. 312
Тагиров Л.Р. 224
Тамеев А.Р. 402
Тарасенко Н.В. 413
Тарасенко Н.Н. 413
Ташлыкова-Бушкевич И.И. 505, 558
Тересов А.Д. 255, 320, 457
Терехов С.Н. 485
Теряев Д.А. 331, 334
Тетельбаум Д.И. 153
Титов А.Н. 393
Толкачев О.С. 251
Третинников О.Н. 375
Тульев В.В. 495
Тынышбаева К. 172
Тысченко И.Е. 308, 417
Тюньков А.В. 248, 533, 536
Уваров В.И. 514
Углов В.В. 461, 501
Устинов А.М. 261
Ушаков И.В. 316
Файзрахманов И. 205, 371, 464
Федоров В.А. 258
Фесенко В.А. 331, 334
Филипеня В.А. 545
Форш П.А. 398, 402
Хайбуллин Р.И. 209, 224, 371
Харченко А.А. 40
Хмельницкий Р.А. 174, 178, 302
Хмурович Д.А. 558
Холопцев В.В. 56
Хомич А.А. 174, 178, 302
Хомич А.В. 265, 302
Худяков С.В. 213
Чаевский В.В. 498
Черенда Н.Н. 324, 328, 501
Чирадзе Г.Д. 420
Чистоедова А.А. 386, 446
Чукалина М.В. 514
Чумаков А.Н. 424
Шандаров С.М. 90
Шарафутдинова А.М. 398
Шарко С.А. 409, 428
Шаронов Г.В. 518
Шевченок А.А. 424
Шелест И.В. 492
Шепелевич В.Г. 242, 505, 558
Шепель Д.А. 474
Шестовский Д.В. 166
Шиманский В.И. 299, 328
Шкробот В.А. 272
Шлимас Д.И. 432
Шпаковский С.В. 139
Шулов В.А. 331, 334
Шульга Ю.М. 365
Шустов В.А. 284, 288, 464
Шустова Е.А. 413
Ювченко В.Н. 163, 182
Юров В.Ю. 438
Юшков А.А. 393
Юшков Ю.Г. 248, 533, 536
Явид В.Ю. 545
Яковлев Е.В. 474
Якушевич А.С. 156
Янилкин И.В. 209
Янковский Ю.Н. 169, 545

Научное издание

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 13-й Международной конференции
Минск, Беларусь, 30 сентября – 3 октября 2019 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 13th International Conference
Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019

На русском и английском языках

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *В.В. Углов*
Компьютерная верстка *Л.В. Баран*

Подписано в печать 06.08.2019. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 66,03. Уч.-изд. л. 65,94.
Тираж 156 экз. Заказ

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.