

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ  
INTERACTION OF RADIATION  
WITH SOLIDS**



***BITT-2021***

**Материалы  
14-й Международной  
конференции  
Минск, Беларусь  
21 – 24 сентября 2021 г.**

***IRS-2021***

**Proceedings  
of the 14<sup>th</sup> International  
Conference  
Minsk, Belarus  
September 21 – 24, 2021**



# 中白航天高新技术产业研发中心有限公司

中国航天 Китайско-Белорусский Высокотехнологичный аэрокосмический центр исследований и разработок



白俄罗斯中白航天高新技术产业研发中心有限公司是由中国航天科技集团有限公司和陕西省人民政府支持，西安航天科技工业有限公司联合所属五所一厂发起

ООО «Китайско-Белорусский высокотехнологичный аэрокосмический центр исследований и разработок» был основан Сианьской аэрокосмической научно-технологической промышленной компанией, совместно с пятью подчиненными институтам и одним заводом, при поддержке Народного правительства провинции Шэньси и Китайской аэрокосмической научно-технической корпорацией.

中白航天高新技术产业研发中心有限公司专注于以下领域先进技术的开发：等离子技术；无人机；增材技术；新材料。

ООО «КБВАЦИР» сосредоточена на развитии передовых технологий по следующим направлениям: плазменные технологии; беспилотные летательные аппараты; аддитивные технологии; новые материалы.

我们与中国的领先企业和研究所合作，并与白俄罗斯的先进工业、科学院和大学建立互动，寻找独特的技术解决方案，将带来生产国家发展迈上新台阶。

Мы осуществляем сотрудничество с передовыми корпорациями и Институтами КНР, а также налаживаем их взаимодействие с передовыми производствами, научными Институтами Академии Наук и Университетами Республики Беларусь для поиска уникальных технических решений, которые выведут производства стран на новый уровень их развития.

公司为在“巨石”工业园的“一带一路”战略倡议做出贡献。

Компания вносит свой вклад в реализацию стратегической инициативы «Один пояс-один путь», на территории индустриального парка «Великий камень».



中国航天

创新图强·丝路启航

Инициатива к могуществу  
Старт на шелковом пути

+37529 105 88 77

casc@tut.by





ООО «Инновации интеллекта»

智能创新有限公司

+375 (29) 561 60 34

innovation.int.org@gmail.com

## Инвестируя в интеллект, инвестируешь в будущее

---

ООО «Инновации интеллекта» - научно-исследовательская компания, занимающаяся исследованиями в области энергетики, нанотехнологий и автоматизации процессов и робототехники. Основой деятельностью компании является внедрение готовых или разработанных решений робототехники для оптимизации подготовительных, производственных и заключительных процессов изготовления в отраслях промышленности, производство, продажа, послепродажное и гарантийное обслуживание данных решений, а также обмен опытом в такого рода разработках между представителями Национальной Академии наук Китая и Беларуси.

---

### Опыт компании:

- создание важной базы технологической инновации Китайско-Белорусского сотрудничества;
- разработка и проектирование автоматизированных решений для различных отраслей промышленности Республики Беларусь;
- сотрудничество с институтами НАН РБ, учёными Беларуси и других стран СНГ в научно-технической сфере;
- создание совместных научных лабораторий на территории индустриального парка «Великий Камень»;
- научная деятельность в области энергетики и нанотехнологий;

Основная работа направлена на укрепление научного сотрудничества между Китаем и Беларусью, создание крепких связей в научном и промышленном сообществе двух стран.

Наша цель: создание связующего звена между институтами Национальных Академий наук Китая и Беларуси в сфере новейших научно-исследовательских, программных, конструкторских разработок.

Помощник генерального директора

ООО «Инновации интеллекта»

Челедюк Александр Васильевич

222223, Минская область, Смолевичский район,  
Китайско-Белорусский индустриальный парк  
«Великий камень»

+375 (29) 561 60 34

innovation.int.org@gmail.com

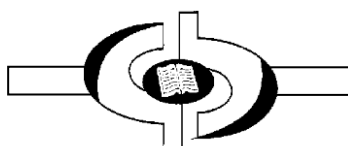
ISSN (print) 2663-9939  
ISSN (online) 2706-9060

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 14-й Международной конференции,  
посвященной 100-летию Белорусского государственного университета

Минск, Беларусь, 21–24 сентября 2021 г.

# **INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS**

Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference  
Dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of the Belarusian State University

Minsk, Belarus, September 21–24, 2021

Минск, БГУ, 2021



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

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

Адрес редакции: ул. Бобруйская, 5,  
220030 Минск, Беларусь  
Телефон редакции: +375 17 209 54 80  
Web site: vitt.bsu.by  
E-mail: conf\_vitt@bsu.by

**EDITORIAL BOARD:**  
Editor-in-chief  
*V. V. Uglov* – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor;  
*V. M. Anishchik* – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor;  
*F. F. Komarov* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor;  
*S. A. Maksimenko* – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor;  
*L. V. Baran* – Ph. D;  
*N. N. Cherenda* – Ph. D, Associate Professor

Address of editorial office: 5 Bobruiskaya Str.,  
Minsk, 220030 Belarus  
Phone number of editorial offices:  
+375 17 209 54 80  
Web site: vitt.bsu.by; E-mail: conf\_vitt@bsu.by

**Взаимодействие** излучений с твердым телом : материалы 14-й Междунар. конф., посвящ. 100-летию Белорус. гос. ун-та, Минск, Беларусь, 21–24 сент. 2021 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2021.

Представлены материалы 14-й Международной конференции, раскрывающие 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.

**Interaction** of Radiation with Solids : Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference, dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of the Belarusian State University, Minsk, Belarus, September 21–24, 2021 / Belarusian State Univ. ; ed.: V. V. Uglov (ed.-in-chief) [et al.]. – Minsk : BSU, 2021.

The collection contains reports presented at 14<sup>th</sup> International conference 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/BBK 22.37я431

© БГУ/BSU, 2021

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

### *Члены программного комитета*

Асташинский В.М. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь  
Бондаренко Г.Г. Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия  
Вендлер Э. Йенский университет им. Ф. Шиллера, Германия  
**Воеводин В.Н.** ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Украина  
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  
Кукареко В.А. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Беларусь  
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. ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «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  
Тыщенко И.Е. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Россия  
Федосюк В.М. ННЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь  
Чернов И.И. Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Россия  
Черныш В.С. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
Шулов В.А. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия  
Яловец А.П. Южно-Уральский государственный университет, Россия

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Углов В.В., д. ф.-м. н., профессор, БГУ	Злоцкий С.В., к. ф.-м. н., БГУ
Комаров Ф.Ф., д. ф.-м. н., член-корр. НАН Беларуси, БГУ	Поляк Н.И., к. ф.-м. н., доцент, БГУ
Максименко С.А., д.ф.-м.н., профессор, БГУ	Русальский Д.П., к. ф.-м. н., БГУ
Баран Л.В., к. ф.-м. н., БГУ	Черенда Н.Н., к. ф.-м. н., доцент, БГУ

*14-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 21-24 сентября 2021 г., Минск, Беларусь  
14th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 21-24, 2021, Minsk, Belarus*



## PROGRAM COMMITTEE

**Chairman:** Prof. **V.V. Uglov** (Belarusian State University, Belarus)  
**Co-Chairmen:** Prof. **V.M. Anishchik** (Belarusian State University, Belarus)  
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 program committee*

<b>V.M. Astashynski</b>	A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Belarus
<b>G.G. Bondarenko</b>	National Research University «Higher School of Economics», Russia
<b>I.I. Chernov</b>	National Research Nuclear University "MEPhI", Russia
<b>V.S. Chernysh</b>	Lomonosov Moscow State University, Russia
<b>Hongbin Ding</b>	Dalian University of Technology, China
<b>V.M. Fedosyuk</b>	Scientific-Practical Material Research Centre of the NAS of Belarus, Belarus
<b>S.V. Gaponenko</b>	Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Belarus
<b>K.K. Kadyrzhanov</b>	L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan
<b>S.B. Kislitsin</b>	Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan
<b>N.N. Koval</b>	Institute of High Current Electronics of the SB of RAS, Russia
<b>V.A. Kukareko</b>	The Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Belarus
<b>A.E. Ligachev</b>	Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Russia
<b>Jacques O'Connell</b>	Nelson Mandela University, South Africa
<b>V.V. Ovchinnikov</b>	Institute of Electrophysics of the UB of RAS, Russia
<b>V.A. Pilipenko</b>	«INTEGRAL» Joint Stock Company, Belarus
<b>A.D. Pogrebnyak</b>	Sumy State University, Ukraine
<b>G.E. Remnev</b>	National Research Tomsk Polytechnic University, Russia
<b>V.A. Skuratov</b>	Joint Institute for Nuclear Research, Russia
<b>V.A. Shulov</b>	Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia
<b>I.E. Tyschenko</b>	A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Russia
<b>V.N. Voyevodin</b>	National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Ukraine
<b>Elke Wendler</b>	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany
<b>A.P. Yalovets</b>	South Ural State University, Russia
<b>Pavel Żukovski</b>	Lublin University of Technology, Poland

## ORGANIZING COMMITTEE

<b>V.V. Uglov</b> , Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor, BSU	<b>L.V. Baran</b> , Ph.D, BSU
<b>F.F. Komarov</b> , Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus; Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor, BSU	<b>N.N. Cherenda</b> , Ph.D, Associate Professor, BSU
<b>S.A. Maksimenko</b> , Doctor of Science (Physics and Mathematics), Full Professor, BSU	<b>N.I. Poliak</b> , Ph.D, Associate Professor, BSU
	<b>D.P. Rusalsky</b> , Ph.D, BSU
	<b>S.V. Zlotski</b> , Ph.D, BSU

## СОДЕРЖАНИЕ

### Секция 1

#### *Процессы взаимодействия излучения и плазмы с твердым телом*

**А.В. Борздов, В.М. Борздов**

Моделирование методом Монте-Карло кремниевого фотодетектора со структурой металл-полупроводник-металл..... 23

**Petro Trokhimchuck**

About Nature of Laser-Induced Optical Breakdown..... 26

**V.V. Uglov, N.A. Stepanyuk, S.V. Zlotski, K. Jin, A.M. Yaqoob, D.V. Esipenko**

Structure and Stresses in NiCoFeCrMn High-Entropy Alloys Irradiated with Low-Energy Helium Ions..... 31

**Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц**

Исследование динамических параметров двумерного электронного газа в квантовых ямах InGaN/GaN методом терагерцового плазмонного резонанса..... 35

**В.Н. Варюхин, В.В. Малащенко, Т.И. Малащенко**

Влияние плотности дислокаций на динамический предел текучести сплавов в условиях лазерного облучения..... 40

**В.К. Гончаров, А.А. Горбачевич, М.В. Пузырев, В.Ю. Ступакевич, Н.И. Шульган**

Влияние материала лазерной мишени и подложки в лазерноплазменном источнике на формирование ионных потоков в режиме вторичной эмиссии..... 43

**П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, Л.А. Калинин, Я.А. Ковалева, В.М. Макаренко, В.Ю. Шумская, Е.М. Толстопятов**

Формирование пористых слоев политетрафторэтилена путем лазерной абляции..... 47

**В.Г. Дю, С.М. Шандаров, М.Г. Кистенева, С.В. Смирнов, Ю.Ф. Каргин**

Исследование спектров оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  при воздействии импульсного ИК излучения с длиной волны 1053 нм..... 52

**К.Ф. Зноско**

Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с нержавеющей сталью при уменьшении межимпульсного интервала..... 57

**К.Ф. Зноско**

Влияние температуры никель-хромового сплава на интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы..... 62

**К.Ф. Зноско**

Температура и концентрация электронов эрозионной плазмы латуни при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами..... 67

**З.А. Исаханов, Б.Е. Умирзаков, С.С. Насриддинов, З.Э. Мухтаров, Р.М. Еркулов**

Определение углов каналирования ионов активных металлов через тонкие пленки алюминия..... 72

**А.Д. Кудрявцева, К.И. Земсков, А.Н. Маресев, С.Ф. Уманская, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, А.И. Водчиц, В.А. Орлович**

Рамановская генерация в пространственно-неоднородных средах..... 77

**А.А. Курапцова**

Электронные процессы в гетероструктуре оксид титана/кремний при облучении солнечным светом..... 82

**Л.Е. Семенова**

Резонансное рассеяние света на LO-фононах при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$ ..... 86



## **Е.М. Толстомятов**

Электронно-лучевая абляция политетрафторэтилена для формирования тонкослойных покрытий..... 90

## **А.Г. Трафименко, А.Л. Данилюк, С.Л. Прищеп**

Чувствительность электрофизических параметров гетероструктуры графен/кремний к интенсивности излучения..... 95

## **А.В. Фельшерук, А.Л. Данилюк**

Плазмонные эффекты в графеновой наноструктуре с затвором в магнитном поле..... 100

## **А.А. Хомич, В.В. Кононенко**

Поверхностная графитизация облученного быстрыми нейтронами природного алмаза 104

## **Б.Н. Юсупбекова, К. Жанылысов, Т. Алибай, Д. Толеков, Т. Кабадулла, А. Манат**

Природа примесного излучения и формирование электронно-дырочных центров захвата в облученных кристаллах  $K_2SO_4 - Mn$ ..... 109

## **А.С. Якушевич, Ю.В. Богатырев, Н.А. Василенков, С.Б. Ластовский, С.С. Грабчиков, Г.А. Протопопов, А.Е. Козюков**

Эффективность применения специализированных металлических корпусов для защиты радиоэлектронных компонентов от воздействия протонов радиационных поясов Земли..... 114

## **Секция 2**

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

## **Jacques O'Connell, Danielle Douglas-Henry**

Non-destructive Crystal Rotation by SHI Impacts..... 119

## **Danielle Douglas-Henry, Jacques O'Connell**

Track Evolution Observed in NiO exposed to Swift Heavy Ion Irradiation..... 122

## **Anel Ibrayeva, Alisher Mutali, Alexander Sohatsky, Arno Janse van Vuuren, Jacques O'Connell, Vladimir Skuratov**

High Energy Heavy Ion Tracks in Nanocrystalline Silicon Nitride..... 125

## **R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, J.H. O'Connell, V.A. Skuratov, A. Janse van Vuuren, S.A. Gorbunov, A.E. Volkov**

Microscopics of Ion Track Formation in the Bulk and at the Surface..... 128

## **И.И. Азарко, Ю.В. Сидоренко, И.А. Карпович, А.В. Коновалова, Г.В. Шаронов, Г.А. Гусаков**

Влияние электронного облучения на никельсодержащие дефекты в алмазе..... 132

## **В.И. Белько**

Моделирование формирования кластеров дефектов в ионно-облученном кремнии..... 137

## **И.В. Боровицкая, В.Н. Пименов, С.А. Масляев, Г.Г. Бондаренко, М. Падух, Е.В. Матвеев, А.Б. Михайлова, А.И. Гайдар, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, Е.В. Морозов**

Изменения механических свойств и текстуры поверхности сплавов на основе меди под действием импульсных радиационно-термических и ударно-волновых нагрузок, создаваемых в установке плазменный фокус..... 141

## **А.П. Войтович, В.С. Калинов, О.Е. Костик**

Радиационные центры окраски с новыми свойствами в ионных кристаллах..... 146

## **И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, В.Н. Дерепко**

Плазмон-индуцированная люминесценция квантовых точек  $Ag_2S$  с участием локализованных состояний структурно-примесных дефектов..... 151

<b>В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, Т.А. Чевычелова</b>	
Люминесценция квантовых точек CdS в присутствии серебряных наносфер.....	156
<b>Н.М. Казючиц, В.Н. Казючиц, О.В. Королик, М.С. Русецкий, Н.С. Кирилкин</b>	
Распределение оптически активных дефектов в облученных ионами ксенона алмазах до и после отжига.....	160
<b>Е.А. Левчук, Л.Ф. Макаренко</b>	
Численное моделирование кинетики захвата носителей зарядов кластерами дефектов	164
<b>М. Маматова, В.А. Скуратов, А. Олейничак, А.К. Даулетбекова, Ш.Г. Гиниятова, А.Т. Акылбеков</b>	
Импульсная фотолюминесценция шпинели $MgAl_2O_4$ , облученной тяжелыми ионами высоких энергий.....	168
<b>И.Ф. Медведева, В.П. Маркевич, Е.А. Фадеева, Л.И. Мури</b>	
О природе водородосодержащего дефекта с уровнем $E(-/+)=E_c-0.075$ эВ в облученном кремнии.....	172
<b>С.А. Мискевич, А.Ф. Комаров, Ф.Ф. Комаров, В.Н. Ювченко, Г.М. Заяц</b>	
Моделирование радиационных изменений рабочих характеристик биполярных структур.....	178
<b>А.К. Мутали, А.Д. Ибраева, В.А. Скуратов, А.С. Сохацкий, Е. Корнеева, Р.А. Рымжанов, А. Янсе ван Вуурен, Ж.Г. О'Коннелл, М.В. Здоровец</b>	
Латентные треки быстрых тяжелых ионов в нанокристаллическом $Y_4Al_2O_9$ .....	182
<b>В.В. Овчинников</b>	
Гигантские радиационно-динамические эффекты при корпускулярном облучении....	186
<b>Д.А. Огородников</b>	
Моделирование влияния рентгеновского излучения на распределение электрических полей в ячейке SiФЭУ с металлизированными разделительными канавками.....	191
<b>В.Б. Оджаев, А.Н. Петлицкий, В.С. Просолович, Н.С. Ковальчук, Я.А. Соловьев, В.А. Филипеня, Д.В. Шестовский, Ю.Н. Янковский</b>	
Влияние ионной имплантации азота на величину токов сток-исток силовых МОП-транзисторов.....	196
<b>В.В. Пилько, В.В. Пилько</b>	
Устойчивость конструкционных материалов к блистерингу и флекингу при имплантации высокоэнергетичных ионов гелия и отжиге.....	201
<b>В.Н. Пименов, И.В. Боровицкая, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, С.В. Латышев, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар</b>	
Эволюция состояния поверхностного слоя ниобия при воздействии импульсных пучково-плазменных потоков.....	206
<b>Н.А. Поклонский, И.А. Свито, С.А. Вырко, О.Н. Поклонская, А.И. Ковалев, А.К. Мартянов, М.В. Козлова, А.В. Хомич</b>	
Упорядочение нескомпенсированных спиновых магнитных моментов электронов в радиационно-модифицированных алмазах.....	210
<b>Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, Е.С. Эргашов, М.Б. Юсупжанова, А.Н. Ураков, Р.М. Еркулов</b>	
Изменение электронных и оптических свойств Ge при адсорбции атомов Ва и имплантации ионов $Ba^+$ .....	215
<b>Е.А. Толкачева, В.П. Маркевич, С.Б. Ластовский, Л.И. Мури</b>	
Образование вакансионно-кислородных центров VO5 и VO6 в кристаллах кремния при радиационно-термических обработках.....	218



<b>О.Н. Третинников, А.В. Протосовская, А.В. Радкевич, Е.И. Поволанский</b> Радиоохромные пленки поливинилового спирта/фосфорновольфрамовая кислота для измерения высоких доз ионизирующих излучений.....	223
<b>А.А. Хомич, Р.А. Хмельницкий</b> ИК спектроскопия облученных быстрыми нейтронами алмазов.....	228
<b>А.А. Хомич, Р.А. Хмельницкий, А.И. Ковалев, М.В. Козлова, А.В. Хомич</b> Двухфононное поглощение в радиационно-поврежденных алмазах.....	233
<b>И.И. Чернов, М.С. Стальцов, Б.А. Калинин, П.С. Джумаев, А.С. Диков, И.А. Иванов</b> Радиационные эффекты в стали 08X18H10T при облучении высокоэнергетическими ионами железа и никеля.....	237

### **Секция 3**

#### **Модификация свойств материалов**

<b>Julia Fedotova, Pavel Ape, Alexander K. Fedotov, Alexey Pashkewich, Ivan Svito</b> Influence of Swift Heavy Ions Irradiation on Carrier Transport of Polyimide Films.....	242
<b>Gleb Gorokhov, Alexander Zharov, Jan Macutkevich, Thomas Ballweg, Vanessa Fierro, Dzmitry Bychanok, Polina Kuzhir, Alain Celzard</b> Microwave Properties of Hollow Carbon Spheres with Different Electrical Conductivities....	247
<b>А.В. Басалай, Н.Н. Черенда, А.Б. Петух, А.П. Ласковнев, А.Ю. Изобелло, А.М. Кузьмицкий</b> Элементный и фазовый состав поверхностного сплава Ti-Al-V-Cu, синтезированного комбинированным воздействием ионно-плазменных потоков.....	250
<b>И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова</b> Модификация поверхности и технологических свойств геоматериалов при воздействии диэлектрического барьерного разряда.....	255
<b>С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович</b> Адгезия гамма-облученных пленок позитивного фоторезиста к монокристаллическому кремнию.....	259
<b>В.Н. Василец, Ю.О. Веляев, Л.В. Потопахин, А.А. Мосунов, М.П. Евстигнеев</b> Модифицирование медицинского сверхвысокомолекулярного полиэтилена в плазме инертных газов и вакуумным ультрафиолетовым излучением.....	264
<b>С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.Л. Ситкевич</b> Изменение структуры титана при его лазерной обработке.....	269
<b>Н.В. Гущина, В.В. Овчинников, К.В. Шаломов, Д.И. Вичужанин</b> Влияние ионного облучения на усталость прессованных профилей сплава системы Al-Cu-Mg.....	274
<b>Н.В. Гущина, В.И. Воронин, Н.В. Проскурнина, В.И. Бобровский, К.В. Шаломов, В.В. Овчинников</b> Изучение возможности отжига деформированного сплава Ni-13.9 мас. % W пучками ускоренных ионов аргона.....	277
<b>В.А. Доросинец, В.К. Ксенович, Д.В. Адамчук</b> Влияние магнитного поля на механизмы электропроводности модифицированных лазерным излучением оксидов переходных металлов.....	281
<b>И.Г. Дьячкова, В.Е. Асадчиков, Д.А. Золотов, Л.М. Сорокин</b> Исследование возможности применения имплантации протонов для коррекции характеристик кремниевых фотодиодов.....	285

<b>Ю.Ф. Иванов, М.С. Петюкевич, М.П. Калашников, А.Д. Тересов, В.В. Шугуров, В.В. Полисадова, А.А. Клопотов, О.Л. Хасанов</b> Обработка импульсным электронным пучком системы «пленка (Ti) / (V <sub>4</sub> C-керамика) подложка».....	290
<b>Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин, В.Г. Дорохов, В.В. Барелко</b> Гидрофобизация алюмоборосиликатной стеклоткани радиационно-синтезированными теломерами тетрафторэтилена.....	295
<b>Ю.Н. Коваль, В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Д.В. Миронов, В.М. Миронов</b> Особенности взаимодействия металлов с нерастворимыми примесями в условиях мартенситных превращений.....	300
<b>Ф.Ф. Комаров, Г.Д. Ивлев, И.Н. Пархоменко, Л.А. Власукова, М.А. Моховиков, Ю. Жук</b> Оптические свойства гиперлегированного селеном кремния, формируемого постимплантационным наносекундным лазерным облучением.....	304
<b>Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова</b> Влияние наностержней золота на люминесцентные свойства молекул красителя индоцианина зеленого.....	309
<b>Е.А. Крутилина, Н.Н. Черенда, Н.Н. Руденик, А.М. Кузьмицкий</b> Влияние содержания кремния на эрозию поверхностных слоев заэвтектического силуминового сплава при импульсном плазменном воздействии.....	314
<b>В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Н.В. Зайцева, С.Е. Богданов, Д.В. Миронов, В.М. Миронов</b> Влияние скорости деформации на особенности деформирования при различных видах обработки и подвижность атомов в металлах и сплавах.....	318
<b>М.Н. Мартышов, К.А. Савин, П.А. Форш, Д.В. Амасев, А.Р. Тамеев</b> Композитные материалы на основе полимера РЗНТ и кремниевых наночастиц для солнечных элементов.....	321
<b>В.В. Могильный, А.И. Станкевич, Э.А. Храмцов, А.П. Шкадаревич</b> Фотоокисление антраценсодержащих полимеров атмосферным кислородом для объемно-фазовой и рельефно-фазовой голографической записи.....	325
<b>Н.В. Насонова, Г.А. Пухир</b> Взаимодействие электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с влагосодержащими материалами на основе различных пористых матриц.....	330
<b>Е.А. Петрикова, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, В.И. Шиманский</b> Формирование высокопрочных приповерхностных слоев в заэвтектических силуминах при электронно-ионно-плазменном воздействии.....	335
<b>В.А. Пилипенко, В.А. Солодуха, В.А. Горушко, А.А. Омельченко, В.М. Анищик, В.В. Понарядов</b> Влияние быстрой термической обработки на оптические характеристики кремния.....	340
<b>Г.В. Потемкин, А.Е. Лигачев, М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов, Г.Е. Ремнев, Б.Л. Бобрышев, В.М. Анищик, Н.И. Поляк</b> Топография поверхности магния после обработки мощным импульсным пучком ионов углерода.....	345
<b>А.С. Сорока, Ю.А. Бумай, В.И. Головчук, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, Р.И. Хайбуллин</b> Модификация оптических характеристик пленок полиимида имплантацией высокой дозой ионов марганца.....	349
<b>А.Л. Степанов, Я.В. Фаттахов, С.М. Хантимеров, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Д.А. Коновалов, Б.Ф. Фаррахов, А.М. Рогов</b> Отжиг слоев нанопористого германия некогерентным импульсом света.....	354

<b>Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко</b>	
Влияние плазмонных наночастиц золота на нелинейно-оптические свойства красителя Метиленового Голубого.....	359
<b>Н.Н. Черенда, И.С. Роговая, В.М. Асташинский, Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, А.Я. Лейви</b>	
Многоэлементное легирование поверхностного слоя титана под действием компрессионных плазменных потоков.....	363
<b>В.С. Черныш, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев, Е.А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин</b>	
Модифицирование поверхности сплавов облучением атомными и кластерными ионами аргона.....	369
<b>В.И. Шиманский, Н.О. Деменчук, Г.М. Дзагнидзе</b>	
Формирование сплавов на основе меди и циркония с помощью компрессионных плазменных потоков.....	373
<b>В.И. Шиманский, А. Евдокимовс, М.В. Яцко, В.М. Асташинский</b>	
Структура заэвтектического силумина Al-20Si, легированного атомами хрома и никеля при воздействии компрессионных плазменных потоков.....	378

#### **Секция 4**

##### **Формирование наноматериалов и наноструктур**

<b>А. Ахметова, А. Кайнарбай, Б. Юсупбекова, Т.Н. Нурахметов, Д. Дауренбеков</b>	
Улучшенный синтез и фотовольтаические свойства двумерных нанопластин CdTe....	383
<b>Alexander K. Fedotov, Ida Tyschenko, Julia Fedotova, Alexey Pashkewich, Ivan Svito</b>	
Carrier Transport Mechanisms in Ion-Implanted Silicon-on-Insulator Structures with InSb Clusters.....	388
<b>I. Parkhomenko, L. Vlasukova, I. Romanov, D. Caffrey, A. Zhussupbekova, D. Korolev</b>	
Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Magnetron Sputtering.....	392
<b>Iya Tashlykova-Bushkevich, Ann Izmailovich, Iuliana Stoliar, Anastasiya Ahkapkina, Angelica Derkach</b>	
Influence of Doping with Iron on Nanostructure Formation of Aluminium Thin Films on Glass Substrate.....	396
<b>Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.П. Луговский, С.В. Адамчик</b>	
Наноконфлекс производного тиреофлавина Т с ультрадисперсными алмазами в качестве флуоресцентного зонда.....	401
<b>Н.А. Босак, А.Н. Чумаков, М.В. Бушинский, Г.М. Чобот, Л.В. Баран, А.А. Шевченко, В.В. Малютина-Бронская, А.А. Иванов</b>	
Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$ .....	405
<b>Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский</b>	
Ионная имплантация диазохинонноволочных резистов.....	409
<b>Е.С. Воропай, Ходор Баззал, М.Н. Коваленко, М.П. Патапович</b>	
Исследования процессов образования нанопорошков Al, $\text{Al}_2\text{O}_3$ и AlN в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав АД1 в атмосфере воздуха.....	414
<b>Е.С. Воропай, Ходор Баззал, Н.А. Алексеенко, Н.Х. Чинь</b>	
Исследования процессов образования нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN и Al в плазме при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминий в атмосфере воздуха.....	419

<b>Т.П. Гаврилова, С.М. Хантимеров, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.М. Рогов, А.Л. Степанов</b>	
Создание слоев нанопористого германия различной морфологии методом ионной имплантации для анодов литий-ионных аккумуляторов.....	424
<b>П.И. Гайдук</b>	
Преципитация олова в имплантированных углеродом слоях SiSn.....	429
<b>В.И. Головчук, Ю.А. Бумай, М.Г. Лукашевич, Н.М. Лядов, И.А. Файзрахманов, Р.И. Хайбуллин</b>	
Электрические и гальваномагнитные характеристики нанокристаллических пленок железа с перпендикулярной магнитной анизотропией, сформированных методом ионно-стимулированного осаждения.....	434
<b>А.А. Горбачев, А.А. Романенко, О.Н. Третинников</b>	
Радиационный синтез и оптические свойства флуоресцентных металлических нанокластеров, иммобилизованных на гибких пластиковых подложках.....	439
<b>Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев, В.К. Гончаров</b>	
Влияние параметров синтеза на характеристики наночастиц серебра, получаемых лазерной абляцией металла в жидкости.....	444
<b>А.С. Ильин, А.Г. Иванова, К.Е. Козловская, М.Н. Мартышов</b>	
Электрические и фотоэлектрические свойства сложных оксидов цинка и кобальта со структурой шпинели.....	449
<b>М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, Л.В. Маркова, Л.С. Рутковская, А.П. Зажогин</b>	
Исследования процессов образования прекурсоров для получения нанокерамик типа $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сплавы АМг2 и М2 в атмосфере воздуха.....	453
<b>М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, Л.В. Маркова, Л.С. Рутковская, А.П. Зажогин</b>	
Исследования процессов образования прекурсоров для получения нанокерамик типа $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сплавы АД1 и М2 в атмосфере воздуха.....	458
<b>В.С. Ковивчак</b>	
Влияние предварительного дегидрохлорирования на рост углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности.....	463
<b>Е.И. Константинова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов, И.И. Лятун, П.Н. Медведская</b>	
Оптическое исследование модифицированных наноструктур анодно-обработанной серебряной пленки.....	467
<b>Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.И. Тетельбаум</b>	
Люминесцентные свойства ионно-синтезированных нановключений $9\text{R-Si}$ в структурах $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .....	472
<b>А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, О.М. Бородавченко, В.А. Зиновьев, А.В. Кацюба, А.Ф. Зиновьева, Ж.В. Смагина, А.В. Двуреченский, А.Ю. Крупин</b>	
Влияние воздействия электронных пучков и гидрогенизации на оптические характеристики многослойных наноструктур $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ .....	476
<b>А.И. Мухаммад, К.В. Чиж, В.Г. Плотниченко, В.А. Юрьев, П.И. Гайдук</b>	
Плазмонное поглощения в структурах с окошечным поверхностным кремниевым слоем, имплантированным ионами $\text{As}^+$ .....	481

<b>А.В. Павликов, А.М. Шарафутдинова, А.М. Рогов, А.Л. Степанов</b> Определение доли кристаллической фазы слоев германия, имплантированных ионами серебра и меди.....	485
<b>А.Ю. Панарин, А.В. Абакшонок, С.Н. Терехов</b> Адсорбционная иммобилизация нанокompозита гидроксиапатит/серебро на стеклянных подложках.....	489
<b>В.П. Попов, С.М. Тарков, В.А. Антонов, А.К. Гутаковский, В.И. Вдовин, И.Е. Тыщенко</b> Термостабильность высокоомных слоев в имплантированном ионами $\text{CO}^+$ кремнии..	494
<b>И.Е. Тыщенко, Р.А. Хмельницкий, В.А. Володин, В.П. Попов</b> Диффузия ионно-имплантированного германия из $\text{SiO}_2$ в кремний и формирование фазы $\text{SiGe}$ .....	500
<b>С.А. Шарко, А.И. Серокурова, Н.Н. Новицкий, Е.Н. Галенко, Н.Н. Поддубная</b> Интерфейсный магнитоэлектрический эффект в слоистых структурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик, полученных методом ионно-лучевого осаждения....	505

## **Секция 5**

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

<b>A.S. AlNeyadi, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, A. Bouchalkha, N. Mora</b> The Structure and Phase Composition Stability of Amorphous Zirconium irradiated with Helium Ions.....	510
<b>A.K. Kuleshov, D.P. Rusalsky, M.M. Barkouskay</b> Synthesis of Layered Coatings from Solid Solutions of Niobium, Zirconium and Titanium Carbides on Hard Alloy Tool using Vacuum ARC Deposition.....	513
<b>Ihar Saladukhin, Gregory Abadias</b> Influence of Monolayers Thicknesses Ratio on Stability of Structure and Phase Composition of $\text{CrN/SiN}_x$ Multilayered Coatings under Air Annealing.....	519
<b>Н.Г. Валько, В.М. Анищик, В.П. Евстигнеева</b> Электроосаждение композиционных покрытий $\text{Ni/Au}$ при воздействии рентгеновским и УФ-излучением.....	523
<b>А.Л. Козловский</b> Исследование эффективности экранирования гамма-излучения $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стеклами.....	527
<b>Е.А. Колесникова, А.К. Кулешов, Д.П. Русальский, В.А. Гуринович</b> Радиационная стабильность датчиков, изготовленных на основе $\text{n-InSb-i-GaAs}$ .....	530
<b>С.В. Константинов, E. Wendler, Ф.Ф. Комаров, В.А. Зайков</b> Эффекты облучения ионами аргона наноструктурированных покрытий $\text{TiAlN}$ .....	534
<b>В.К. Ксенович, Д.В. Адамчук, В.А. Доросинец</b> Синтез и структура пленок на основе оксидов олова, легированных никелем.....	539
<b>Т.Н. Сидорова</b> Индукцированная излучением спиновая инжекция на поверхностные состояния диоксида титана.....	543
<b>В.В. Тульев</b> Элементный анализ поверхности структур, полученных ионно-ассистированным осаждением на сталь 40Х покрытий на основе $\text{Ti, Cr, W}$ . ....	547



<b>В.В. Углов, М.С. Гуркинов, П.С. Гринчук, М.В. Кияшко, С.В. Злоцкий, В.М. Холод</b>	
Исследование методом КР-спектроскопии композита на основе SiC, облученного ионами криптона и ксенона.....	552
<b>В.В. Чаевский, В.В. Жилинский</b>	
Формирование и структура Cr-ДНА/ZrN покрытия на твердом сплаве.....	557
<b>С.Д. Латушкина, И.М. Романов, О.И. Посылкина, А.Г. Артемчик</b>	
Особенности формирования многокомпонентных покрытий методом магнетронного распыления композиционных мишеней.....	561

## **Секция 6**

### **Современное оборудование и технологии**

<b>Н.И. Горбачук, Л.И. Буров, Н.А. Поклонский, Д.С. Неверов, С.В. Шпаковский</b>	
Устройство для демонстрации электростатических полей в лекционном эксперименте	565
<b>Е.С. Воропай, Д.С. Тарасов, К.Ф. Ермалицкая, М.П. Самцов, К.А. Шевченко, А.А. Кирсанов</b>	
Двухимпульсный лазерный атомно-эмиссионный спектрометр с ахроматической оптической системой.....	570
<b>Д.А. Комарова, А.С. Сохацкий, А.И. Крылов, Н.В. Курылев, С.А. Митрофанов</b>	
Принцип однородного ионного легирования образцов материалов для структурных исследований.....	574
<b>И.Ю. Ловшенко, Ю.П. Снитовский, В.Р. Стемпицкий</b>	
Влияние проникающего излучения на характеристики биполярного транзистора с изолированным затвором.....	579
<b>А. Ломыгин, Р.С. Лаптев</b>	
Методика послойного химического анализа мультислойных покрытий Zr/Nb методами оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда.....	584
<b>И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев</b>	
Реализация нагрева электронной компонентой плазмы дуговых разрядов.....	588
<b>А.А. Симонов, А.И. Камардин, Б.Д. Игамов, И.Х. Турапов</b>	
Лазерное распыление материалов и формирование функциональных покрытий на диэлектриках.....	589
<b>Д.С. Тарасов, М.П. Самцов, Е.В. Малюшкова, И.И. Хлудеев, И.В. Семак</b>	
Способ анализа гель-электрофореграмм со спектральным разрешением флуоресценции.....	593
<b>Е.М. Толстомятов, В.А. Шелестова</b>	
Особенности осаждения фторполимерного покрытия в плазме трубчатого реактора постоянного тока.....	598
<b>В.С. Черныш, А.П. Евсеев, Ю.В. Балакшин, А.Д. Шпорин, Д.К. Миннебаев, А.В. Назаров, А.А. Шемухин</b>	
Экспериментальные методики ускорительного комплекса HVEE-500.....	603
<b>С.В. Янкевич, Г.В. Малинин</b>	
Методика определения ультразвуковой энергии для усиления экстракции инулина с применением ультразвуковых технологий.....	607
<b>И.А. Ходасевич, Н.В. Ржеуцкий, Е.В. Луценко, П.В. Емельянчик, П.А. Апанасевич, А.С. Грабчиков</b>	
Спектрально-временные характеристики люминесценции филамента в кристалле ванадата иттрия, возбуждаемой ИК фемтосекундными импульсами.....	612
<b>Авторский указатель.....</b>	<b>617</b>

# CONTENTS

## Section 1

### *Processes of Radiation and Plasma Interaction with Solids*

**A.V. Borzdov, V.M. Borzdov**

Monte Carlo Simulation of Silicon Photodetector with Metal-Semiconductor-Metal Structure..... 23

**Petro Trokhimchuck**

About Nature of Laser-Induced Optical Breakdown..... 26

**V.V. Uglov, N.A. Stepanyuk, S.V. Zlotski, K. Jin, A.M. Yaqoob, D.V. Esipenko**

Structure and Stresses in NiCoFeCrMn High-Entropy Alloys Irradiated with Low-Energy Helium Ions..... 31

**E.R. Burmistrov, L.P. Avakyants**

Study of Dynamic Parameters of Two-Dimensional Electronic Gas in InGaN / GaN Quantum Wells by the Terahertz Plasmon Resonance Method..... 35

**V.N. Varyukhin, V.V. Malashenko, T.I. Malashenko**

Influence of Dislocation Density on the Dynamic Dynamic Yield Stress of Alloys under Laser Irradiation..... 40

**V.K. Goncharov, A.A. Gorbatsevich, M.V. Puzyrev, N.I. Shulhan, V.Yu. Stupakevich**

Influence of the Material of a Laser Target and a Substrate in a Laser Plasma Source on the Formation of Ion Flows in the Secondary Emission Regime..... 43

**Petr Grakovich, Leonid Ivanov, Leonid Kalinin, Yaraslava Kavaliova, Vladimir Makarenko, Victoria Shumskaya, Evgeny Tolstopyatov**

Formation of Polytetrafluoroethylene Porous Layers by Laser Ablation..... 47

**Valeria Dyu, Stanislav Shandarov, Marina Kisteneva, Serafim Smirnov, Yuri Kargin**

Study of Optical Absorption Spectra in a Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Crystal Exposed to Pulsed IR Radiation with a Wavelength of 1053 nm..... 52

**K.F. Znosko**

Increasing the Effectiveness of the Interaction of the Dual YAG:Nd<sup>3+</sup>-Laser Pulses with Stainless Steel with a Decrease in the Inter-Pulse Interval..... 57

**K.F. Znosko**

Influence of Nickel-Chrome Alloy Temperature on the Intensity of the Spectral Lines Erosion Plasma..... 62

**K.F. Znosko**

The Temperature and Electron Concentration of the Erosive Plasma of Brass During its Formation by Double Laser Pulses..... 67

**Z.A. Isakhanov, B.E. Umirzakov, S.S. Nasriddinov, Z.E. Muhtarov, R.M. Yorkulov**

Study of the Critical Angle of Channeling of Active Metal Ions Through Thin Aluminum Films..... 72

**Anna Kudryavtseva, Konstantin Zemskov, Aleksandr Maresev, Sofia Umanskaya, Nikolay Tcherniega, Mikhail Shevchenko, Aleksandr Vodchits, Valentin Orlovich**

Raman Lasing in Random Materials..... 77

**Hanna Kuraptsova**

Electronic Processes in Titanium Oxide/Silicon Heterostructure under Sun Radiation..... 82

**Ludmila Semenova**

The Resonant Scattering of Light by LO-Phonons under Two-Photon Excitation Near the A<sub>n=2</sub> and B<sub>n=2</sub> Exciton Levels..... 86

**Eugene Tolstopyatov**

Electron-Beam Ablation of Polytetrafluoroethylene for Thin Coatings Deposition..... 90

<b>A.G. Trafimenko, A.L. Danilyuk, S.L. Prischepa</b> Sensitivity of Electrophysical Parameters Graphene / Silicon Heterostructure to Radiation Intensity.....	95
<b>A.V. Felsharuk, A.L. Danilyuk</b> Plasmonic Effects in a Graphene Nanostructure with Gate in a Magnetic Field.....	100
<b>A.A. Khomich, V.V. Kononenko</b> Surface Graphitization of Natural Diamond Irradiated by Fast Neutrons.....	104
<b>B.N. Yussupbekova, K.B. Zhanglyssov, T.T. Alibay, D.A. Tolekov, T. Kabadulla, A. Manat</b> The Nature of Impurity Emission and the Formation of Electronic Hole Trap Centers in Irradiated Crystals $K_2SO_4 - Mn$ .....	109
<b>H.S. Yakushevich, Y.V. Bogatyrev, N.A. Vasilenkov, S.B. Lastovskii, S.S. Grabchikov, G.A. Protopopov, A.E. Koziukov</b> Efficiency of the Use of Specialized Metal Packages for Protection of Radio-Electronic Devices from Impact of Protons of the Earth Radiation Belts.....	114

## **Section 2**

### ***Radiation Effects in Solids***

<b>Jacques O'Connell, Danielle Douglas-Henry</b> Non-destructive Crystal Rotation by SHI Impacts.....	119
<b>Danielle Douglas-Henry, Jacques O'Connell</b> Track Evolution Observed in NiO exposed to Swift Heavy Ion Irradiation.....	122
<b>Anel Ibrayeva, Alisher Mutali, Alexander Sohatsky, Arno Janse van Vuuren, Jacques O'Connell, Vladimir Skuratov</b> High Energy Heavy Ion Tracks in Nanocrystalline Silicon Nitride.....	125
<b>R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, J.H. O'Connell, V.A. Skuratov, A. Janse van Vuuren, S.A. Gorbunov, A.E. Volkov</b> Microscopies of Ion Track Formation in the Bulk and at the Surface.....	128
<b>I.I. Azarko, Yu.V. Sidorenko, I.A. Karpovich, A.V. Konovalova, G.V. Sharonov, G.A. Gusakov</b> Effect of Electronic Radiation on Nickel-Containing Defects in Diamond.....	132
<b>Viktor Belko</b> Simulation of the Formation of Defect Clusters in Ion-Irradiated Silicon.....	137
<b>I.V. Borovitskaya, V.N. Pimenov, S.A. Maslyayev, G.G. Bondarenko, M. Paduch, E.V. Matveev, A.B. Mikhailova, A.I. Gaidar, A.S. Demin, N.A. Epifanov, E.V. Morozov</b> Changes in the Mechanical Properties and Surface Texture of Copper-Based Alloys under the Influence of Pulse Radiation-Thermal and Shock-Wave Loads Created in the Plasma Focus Installation.....	141
<b>A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, O.E. Kostik</b> Radiation Color Centers with New Characteristics in Ionic Crystals.....	146
<b>I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, V.N. Derepko</b> Plasmon-Induced Luminescence of $Ag_2S$ Quantum Dots with the Participation of Trap States, Caused by Structural-Impurity Defect.....	151
<b>V.N. Derepko, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.A. Chevychelova</b> Luminescence of CdS Quantum Dots in the Presence of Silver Nanospheres.....	156

<b>Nikolai Kazuchits, Vasili Kazuchits, Olga Korolik, Mikhail Rusetsky, Nikita Kirilkin</b> Distribution of Optically Active Defects in Diamonds Irradiated with Xenon Ions before and after Annealing.....	160
<b>E.A. Levchuk, L.F. Makarenko</b> Numerical Modeling of Charge Carrier Capture Kinetics by Defect Clusters.....	164
<b>M. Mamatova, V.A. Skuratov, A. Olejniczak, A.K. Dauletbekova, S.G. Giniyatova, A.T. Akilbekov</b> Pulsed Photoluminescence of MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Spinel Irradiated with High Energy Heavy Ions.....	168
<b>I.F. Medvedeva, V.P. Markevich, E.A. Fadzeeva, L.I. Murin</b> Hydrogen-Containing Defect With an E(-/+) Energy Level at E <sub>c</sub> -0.075 eV in Irradiated Silicon.....	172
<b>Sergei Miskiewicz, Alexander Komarov, Fadei Komarov, Vera Yuvchenko, Galina Zayats</b> Simulation of Radiation-Induced Changes of Operating Characteristics of Bipolar Structures	178
<b>A.K. Mutali, A.D. Ibrayeva, V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, E. Korneeva, R.A. Rymzhanov, A. Janse van Vuuren, J.H. O'Connell, M.V. Zdorovets</b> Swift Heavy Ion Irradiation Induced Latent Tracks in Nanocrystalline Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .....	182
<b>Vladimir Ovchinnikov</b> Giant Radiation-Dynamic Effects under Corpuscular Irradiation.....	186
<b>D.A. Ogorodnikov</b> Simulating the Impact of X-Ray Radiation on the Distribution of the Electric Fields in SiPM Cell with Metallized Dividing Trenches.....	191
<b>Vladimir Odzhaev, Alexander Pyatlitski, Vladislav Prasalovich, Natallia Kovalchuk, Yaroslav Soloviev, Victor Filipenia, Dmitriy Shestovski, Yuri Yankouski</b> Influence of Nitrogen Ion Implantation on the Value of Drain-Source Currents of Power MOS-Transistors.....	196
<b>Vladimir Pilko, Vladimir Pilko</b> Resistance of Structural Materials to Blistering and Flaking during Implantation of High-Energy Helium Ions and Annealing.....	201
<b>V.N. Pimenov, I.V. Borovitskaya, A.S. Demin, N.A. Epifanov, S.V. Latyshev, S.A. Maslyaev, E.V. Morozov, I.P. Sasinovskaya, G.G. Bondarenko, A.I. Gaidar</b> Evolution of the State of the Surface Layer of Niobium under Impact of Pulse Beam-Plasma Flows.....	206
<b>N.A. Poklonski, I.A. Svito, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.I. Kovalev, A.K. Martyanov, M.V. Kozlova, A.V. Khomich</b> Ordering of Uncompensated Spin Moments of Electrons in Irradiation-Modified Diamonds	210
<b>D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, Y.S. Ergashov, M.B. Yusupjanova, A.N. Urakov, R.M. Yorkulov</b> Modifying of Electronic and Optical Properties of Ge of Ba Atoms Adsorption and Implantation of Ba <sup>+</sup> Ions.....	215
<b>E.A. Talkachova, V.P. Markevich, S.B. Lastovskii, L.I. Murin</b> Formation of Vacancy-Oxygen Complexes VO <sub>5</sub> and VO <sub>6</sub> in Silicon Crystals upon Irradiation-Thermal Treatments.....	218
<b>O.N. Tretinnikov, A.V. Protosovskaya, A.V. Radkevich, E.I. Pavalanski</b> Radiochromic Poly(Vinyl Alcohol)/Phosphotungstic Acid Films for the Measurement of High Doses of Ionizing Radiation.....	223
<b>A.A. Khomich, R.A. Khmelnitsky</b> IR Spectroscopy of Fast Neutron Irradiated Diamonds.....	228

<b>A.A. Khomich, R.A. Khmelnitsky, A.I. Kovalev, M.V. Kozlova, A.V. Khomich</b> Two-Phonon Absorption in Radiation-Damaged Diamonds.....	233
<b>I.I. Chernov, M.S. Staltsov, B.A. Kalin, P.S. Dzhumaev, A.S. Dikov, I.A. Ivanov</b> Radiation Effects in Steel 0.08C18Cr10NiTi under Irradiation with High-Energy Iron and Nickel Ions.....	237

### **Section 3**

#### **Modification of Material Properties**

<b>Julia Fedotova, Pavel Ape, Alexander K. Fedotov, Alexey Pashkewich, Ivan Svito</b> Influence of Swift Heavy Ions Irradiation on Carrier Transport of Polyimide Films.....	242
<b>Gleb Gorokhov, Alexander Zharov, Jan Macutkevic, Thomas Ballweg, Vanessa Fierro, Dzmitry Bychanok, Polina Kuzhir, Alain Celzard</b> Microwave properties of hollow carbon spheres with different electrical conductivities.....	247
<b>A.V. Basalai, N.N. Cherenda, A.B. Petukh, A.P. Laskovnev, A.Yu. Isobello, A.M. Kuzmitski</b> Elemental and Phase Composition of the Surface Alloy Ti-Al-V-Cu Synthesized by Combined Exposure of Ion-Plasma Flows	250
<b>Igor Zh. Bunin, Nataliya E. Anashkina, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova</b> Modification of the Surface and Technological Properties of Geomaterials under the Exposure of a Dielectric Barrier Discharge.....	255
<b>S.A. Vabishchevich, N.V. Vabishchevich, D.I. Brinkevich, V.S. Prosolovich</b> Adhesion of Gamma-Irradiated Films of a Positive Photoresist to Single Crystalline Silicon	259
<b>V.N. Vasilets, Yu.O. Velyaev, L.V. Potopakhin, A.A. Mosunov, M.P. Evstigneev</b> Modification of Medical Ultrahigh-Molecular Polyethylene in the Plasma of Inert Gases and Vacuum Ultraviolet Radiation.....	264
<b>S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, A.L. Sitkevich</b> Titanium Structure Change During its Laser Treating.....	269
<b>Natalia Gushchina, Vladimir Ovchinnikov, Konstantin Shalomov, Dmitriy Vichuzhanin</b> Effect of Ion Irradiation on Fatigue of Al-Cu-Mg Alloy Pressed Profiles.....	274
<b>Natalia Gushchina, Vladimir Voronin, Natalia Proskurnina, Vladimir Bobrovskii, Konstantin Shalomov, Vladimir Ovchinnikov</b> Study of Possibility of Deformed Ni-13.9 wt.% W Alloy Annealing using Beams of Accelerated Argon Ions.....	277
<b>V.A. Dorosinets, V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk</b> Magnetic Field Influence on Electric Conductivity Mechanisms of Transition Metal Oxides Modified by Laser Radiation.....	281
<b>Irina Dyachkova, Victor Asadchikov, Denis Zolotov, Lev Sorokin</b> The Possibility of using Proton Implantation to Correct the Characteristics of Silicon Photodiodes.....	285
<b>Yu.F. Ivanov, M.S. Petyukevich, M.P. Kalashnikov, A.D. Teresov, V.V. Shugurov, V.V. Polisadova, A.A. Klopotov, O.L. Khasanov</b> Treatment of the «Film (Ti)/ (B <sub>4</sub> C-Ceramics) Substrate» System with a Pulse Electron Beam	290
<b>G.A. Kichigina, P.P. Kushch, D.P. Kiryukhin, V.G. Dorokhov, V.V. Barelko</b> Hydrophobization of Aluminosilicate Glass with Radiation-Synthesized Tetrafluoroethylene Telomers.....	295



<b>Yu.M. Koval, V.F. Mazanko, D.S. Gertsriken, D.V. Mironov, V.M. Mironov</b> Features of the Interaction of Metals with Insoluble Impurities in the Conditions of Martensitic Transformations.....	300
<b>Fadei Komarov, Gennadii Ivlev, Irina Parkhomenko, Liudmila Vlasukova, Maxim Makhavikou, Jerzy Żuk</b> Optical Properties of Selenium-Hyperdoped Silicon Synthesised by Nanosecond Laser Annealing.....	304
<b>T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova</b> Influence of Gold Nanorodes on Luminescent Properties of Indocianine Green Dye Molecules.....	309
<b>E.A. Krutsilina, N.N. Cherenda, N.N. Rudenik, A.M. Kuzmitsky</b> Influence of Silicon Content on Surface Layers Erosion of Hypereutectic Silumine Alloy at Pulsed Plasma Treatment.....	314
<b>V.F. Mazanko, D.S. Gertsriken, N.V. Zaitseva, S.E. Bohdanov, D.V. Mironov, V.M. Mironov</b> The Influence of the Strain Rate on the Deformation Features in Various Types of Processing and the Mobility of Atoms in Metals and Alloys.....	318
<b>Mikhail Martyshov, Konstantin Savin, Pavel Forsh, Dmitrij Amasev, Aleksey Tameev</b> Composite Materials Based on P3HT Polymer and Silicon Nanoparticles for Solar Cells....	321
<b>U.V. Mahilny, A.I. Stankevich, E.A. Khramtsou, A.P. Shkadarevich</b> Photooxidation of Anthracene-Containing Polymers with Atmospheric Oxygen for Volume-Phase and Relief-Phase Holographic Recording.....	325
<b>Natalia Nasonova, Halina Pukhir</b> Interaction of Microwave EMR with Moisture-Containing Materials Based on Various Porous Matrices.....	330
<b>Elizaveta Petrikova, Yurii Ivanov, Anton Teresov, Vitalii Shymanskii</b> Formation of High-Strength Near-Surface Layers in Hypereutectic Silumin Alloys under Electron-Ion-Plasma Treatment.....	335
<b>V.A. Pilipenko, V.A. Solodukha, V.A. Gorushko, A.A. Omelchenko, V.M. Anishchik, V.V. Ponaryadov</b> Influence of the Rapid Thermal Treatment on the Optical Characteristics of Silicon.....	340
<b>G.V. Potemkin, A.E. Ligachev, M.V. Zhidkov, Y.R. Kolobov, G.E. Remnev, B.L. Bobryshev, V.M. Anishchik, N.I. Poliak</b> The Surface Topography of Magnesium after Irradiation of High Power Ion Beam Processing.....	345
<b>Aleksandra Soroca, Victoria Golovchuk, Yuri Bumai, Mikhail Lukashevich, Vladimir Odzhaev, Rustam Khaibullin</b> Modification of Optical Properties of Polyimide Films Implanted with High Dose of Manganese Ions.....	349
<b>Andrey L. Stepanov, Yahia V. Fattakhov, Sergey M. Khantimerov, Vladimir I. Nuzhdin, Valery F. Valeev, Dmitry A. Konovalov, Bulat F. Farrakhov, Alexey M. Rogov</b> Annealin of Nanoporous Germanium Layers by Incoherent Light Pulse.....	354
<b>T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko</b> Influence of Plasmonic Gold Nanoparticles on Nonlinear Optical Properties of Methylene Blue Dye.....	359

<b>N.N. Cherenda, I.S. Rogovaya, V.M. Astashynski, Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova, A.Ya. Leyvi</b> Multielemental Alloying of Titanium Surface Layer under the Action of Compression Plasma Flows.....	363
<b>Vladimir Chernysh, Alexey Ieshkin, Dmitriy Kireev, Elena Skryleva, Boris Senatulin</b> Modification of Surface Alloy Composition by Irradiation with Atomic and Cluster Argon Ions.....	369
<b>V.I. Shymanski, N.O. Demenchuk, G.M. Dzagnidze</b> Formation of Alloys on the Basis of Copper and Zirconium by Compression Plasma Flows	373
<b>V.I. Shymanski, A. Jevdokimovs, M.V. Yatsko, V.M. Astashynski</b> Structure of Hypereutectic Silumin Al-20Si Alloyed with Chromium and Nickel Atoms by Compression Plasma Flow Impact.....	378

## **Section 4**

### **Formation of Nanomaterials and Nanostructures**

<b>A. Akhmetova, A. Kainarbay, T.N. Nurakhmetov, D. Daurenbekov</b> Improved Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional CdTe Nanoplatelets	383
<b>Alexander K. Fedotov, Ida Tyschenko, Julia Fedotova, Alexey Pashkewich, Ivan Svito</b> Carrier Transport Mechanisms in Ion-Implanted Silicon-on-Insulator Structures with InSb Clusters.....	388
<b>I. Parkhomenko, L. Vlasukova, I. Romanov, D. Caffrey, A. Zhussupbekova, D. Korolev</b> Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Magnetron Sputtering.....	392
<b>Iya Tashlykova-Bushkevich, Ann Izmailovich, Iuliana Stoliar, Anastasiya Ahkapkina, Angelica Derkach</b> Influence of Doping with Iron on Nanostructure Formation of Aluminium Thin Films on Glass Substrate.....	396
<b>Nikita Belko, Michael Samtsov, Grigory Gusakov, Anatoly Lugovski, Siarhei Adamchyk</b> Nanocomplexes of a Thioflavin T Derivative with Ultradispersed Diamonds as a Fluorescent Probe.....	401
<b>N.A. Bosak, A.N. Chumakov, M.V. Bushinsky, G.M. Chobot, L.V. Baran, A.A. Shevchenok, V.V. Malutina-Bronskaya, A.A. Ivanov</b> Surface Morphology, Optical and Electrophysical Properties of La <sub>0.44</sub> Ba <sub>0.56</sub> CoO <sub>3</sub> Films.....	405
<b>D.I. Brinkevich, V.S. Prosolovich, Yu.N. Yankovski</b> Ion Implantation of Diazoquinononovolac Photoresists.....	409
<b>E.S. Voropay, Bazzal Khoder, M.N. Kovalenko, M.P. Patapovich</b> Studies of Educational Processes Nanopowders of Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and AlN in Plasma under the Action of a Series of Double Laser Pulses on Aluminum Alloy AD1 in the Air Atmosphere	414
<b>E.S. Voropay, Bazzal Khoder, N.A. Alekseenko, N.H. Trinh</b> Studies of Educational Processes Nanopowders of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, and Al in Plasma under the Action of Defocused Dual Laser Beams Pulses on Aluminum in the Air Atmosphere	419
<b>Tatiana P. Gavrilova, Sergey M. Khantimerov, Vladimir I. Nuzhdin, Valery F. Valeev, Alexey M. Rogov, Andrey L. Stepanov</b> Formation of Nanoporous Germanium Layers with Various Morphology by Ion Implantation for Anodes of Lithium-Ion Batteries.....	424
<b>Peter Gaiduk</b> Sn Precipitation in Carbon Implantated SiSn Layers.....	429

<b>V.I. Halauchuk, Y.F. Bumai, M.G. Lukashevich, Nikolay Lyadov, Ildar Faizrakhmanov, Rustam Khaibullin</b>	
Electrical and Galvanomagnetic Characteristics of Nanocrystalline Iron Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy Formed by Ion-Stimulated Deposition.....	434
<b>A.A. Gorbachev, A.A. Ramanenka, O.N. Tretinnikov</b>	
Radiation Synthesis and Optical Properties of Fluorescent Metal Nanoclusters Immobilized on Flexible Plastic Substrates.....	439
<b>Grigory Gusakov, Michail Puzyrev, Victor Goncharov</b>	
Influence of Synthesis Parameters on Characteristics of Silver Nanoparticles Obtained by Laser Ablation of Metal in Liquid.....	444
<b>Alexander Ilin, Alena Ivanova, Ksenia Kozlovskaya, Mikhail Martyshev</b>	
Electric and Photoelectric Properties of Complex Zinc and Cobalt Oxides with Spinel Structure.....	449
<b>M.N. Kovalenko, N.A. Alekseenko, L.V. Markova, L.S. Rutkovskaia, A.P. Zajogin</b>	
Studies of the Processes of Precursor Formation for the Production of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ Nanoceramics under the Influence of Double Laser Pulses on AMg2 and M2 Alloys in the Air Atmosphere.....	453
<b>M.N. Kovalenko, N.A. Alekseenko, L.V. Markova, L.S. Rutkovskaia, A.P. Zajogin</b>	
Studies of the Processes of Precursor Formation for the Production of $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ Nanoceramics at the Effect of Double Laser Pulses on AD1 and M2 Alloys in the Air Atmosphere.....	458
<b>Vladimir S. Kovivchak</b>	
The Influence of Preliminary Dehydrochlorination on the Growth of Carbon Nanofibers on the Surface of Chlorinated Polyvinyl Chloride under the Action of a High-Power Ion Beam Nanosecond Duration.....	463
<b>Elizaveta Konstantinova, Vasily Slezkin, Valery Bryukhanov, Polina Medvedskaya, Ivan Lyatun</b>	
Optical Study Modified Nanostructures on the Surface of Anodically Treated Silver Film...	467
<b>Dmitry Korolev, Alena Nikolskaya, Alexey Belov, Alexey Mikhaylov, Anton Konakov, David Tetelbaum</b>	
Luminescent Properties of Ion-Synthesized 9R-Si Nanoinclusions in $\text{SiO}_2/\text{Si}$ Structures....	472
<b>A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko, V.A. Zinovyev, A.V. Kacyuba, A.F. Zinovieva, Zh.V. Smagina, A.V. Dvurechenskii, A.Y. Krupin</b>	
Influence of Exposure to Electron Beams and Hydrogenation on the Optical Properties of Multilayer $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Nanostructures.....	476
<b>A. Mukhammad, K. Chizh, V. Plotnichenko, V. Yuryev, P. Gaiduk</b>	
Plasmon Absorption in Structures with a Window-Like Surface Silicon Layer Implanted with $\text{As}^+$ Ions.....	481
<b>Alexander V. Pavlikov, Alfia M. Sharafutdinova, Alexey M. Rogov, Andrey L. Stepanov</b>	
Determination of the Crystalline Volume Fraction in Germanium Layers Implanted with Silver and Copper Ions.....	485
<b>A.Yu. Panarin, A.V. Abakshonok, S.N. Terekhov</b>	
Adsorption Immobilization Nanocomposite Hydroxyapatite/Silver at the Glass Substrates	489
<b>V.P. Popov, S.M. Tarkov, V.A. Antonov, A.K. Gutakovsky, V.I. Vdovin, I.E. Tyschenko</b>	
Thermal Stability of High-Resistance Layers in $\text{CO}^+$ Ion-Implanted Silicon.....	494

<b>Ida Tyschenko, Roman Khmel'nitsky, Vladimir Volodin, Vladimir Popov</b> Ion Implanted Germanium Diffusion from SiO <sub>2</sub> in Si and SiGe Phase Formation.....	500
<b>Sergei Sharko, Alexandra Serokurova, Nikolai Novitskii, Evgeny Galenko, Natalia Poddubnaya</b> Interface Magnetoelectric Effect in Layered Ferromagnetic / Ferroelectric Structures Obtained by Ion-Beam Deposition.....	505

## **Section 5**

### ***Radiation Influence on Coatings Structure and Properties***

<b>A.S. AlNeyadi, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, A. Bouchalkha, N. Mora</b> The Structure and Phase Composition Stability of Amorphous Zirconium Irradiated with Helium Ions.....	510
<b>A.K. Kuleshov, D.P. Rusalsky, M.M. Barkouskay</b> Synthesis of Layered Coatings from Solid Solutions of Niobium, Zirconium and Titanium Carbides on Hard Alloy Tool using Vacuum ARC Deposition.....	513
<b>Ihar Saladukhin, Gregory Abadias</b> Influence of Monolayers Thicknesses Ratio on Stability of Structure and Phase Composition of CrN/SiN <sub>x</sub> Multilayered Coatings under Air Annealing.....	519
<b>N.G. Valko, V.M. Anishchik, V.P. Evstigneeva</b> Electrodeposition of Ni/Au Composite Coatings under Effect of UV and X-Ray Radiation	523
<b>V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk, V.A. Dorosinets</b> Synthesis and Structure of Nickel Doped Tin Oxides Based Films	527
<b>A.L. Kozlovskiy</b> Research of the Efficiency of Shielding of Gamma Radiation of TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by Glasses.....	530
<b>E.A. Kolesnikova, A.K. Kuleshov, D.P. Rusalsky, V.A. Gurinovitch</b> Radiation Stability of Sensors Manufactured on the Basis of n-InSb-i-GaAs.....	534
<b>Stanislav Konstantinov, Elke Wendler, Fadei Komarov, Valeriy Zaikov</b> Effects of Argon Ion Irradiation of Nanostructured TiAlN Coatings.....	539
<b>Tatyana Sidorova</b> Spin Injection to the Surface States of the Titanium Dioxide Induced by the Radiation.....	543
<b>Valentin Tul'ev</b> Elemental Analysis of Surface Structures, Obtained by Ion-Assisted Deposition on Steel 40X Coatings Based on Ti, Cr, W.....	547
<b>V.V. Uglov, M.S. Gurkinov, P.S. Grinchuk, M.V. Kiyashko, S.V. Zlotsky, V.M. Kholod</b> Raman-Spectroscopy Study of SiC-Based Composite Irradiated with Krypton and Xenon Ions.....	552
<b>Vadzim Chayauski, Valery Zhyllinski</b> Formation and Structure of the Cr-DND/ZrN Coating on Hard Alloy.....	557
<b>S.D. Latushkina, I.M. Romanov, O.I. Posylkina, A.G. Artemchik</b> Features of the Formation of Multicomponent Coatings by Magnetron Sputtering of Composite Targets	561

## **Section 6**

### ***Advances in Equipment and Technologies***

<b>N.I. Gorbachuk, L.I. Burov, N.A. Poklonski, D.S. Neverov, S.V. Shpakovski</b> Device for Demonstration of Electrostatic Fields in a Lecture Experiment.....	565
---	-----

<b>Eugene Voropay, Dmitri Tarasau, Ksenia Ermalitskaia, Michael Samtsov, Konstantin Shevchenko, Alexander Kirsanov</b>	
Dual-Pulse Laser Atomic-Emission Spectrometer with Achromatic Optical System.....	570
<b>D.A. Komarova, A.S. Sohatsky, A.I. Krylov, N.V. Kurylev, S.A. Mitrofanov</b>	
The Principle of Uniform Ion Doping of Material Samples for Structure Researches.....	574
<b>I.Yu. Lovshenko, Yu.P. Snitovsky, V.R. Stempitsky</b>	
Influence of Penetrating Radiation on the Characteristics of a in-Sulated Gate Bipolar Transistor.....	579
<b>Anton Lomygin, Roman Laptev</b>	
Methodology of Layer-by-Layer Chemical Analysis of Zr/Nb Multilayer Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy.....	584
<b>I.V. Lopatin, Yu.H. Akhmadeev</b>	
Realization of Heating by Electron Component of ARC Discharges Plasmas.....	588
<b>A.A. Simonov, A.I. Kamardin, B.D. Igamov, I.Kh. Turapov</b>	
Laser Spraying of Materials and Formation of Functional Coatings on Dielectrics.....	589
<b>Dmitri Tarasau, Michael Samtsov, Elena Maliushkova, Ivan Khludeev, Igor Semak</b>	
Method for Analysis of Electrophoregrams with Spectral Resolution of Fluorescence.....	593
<b>E.M. Tolstopyatov, V.A. Shelestova</b>	
Specific Features of Deposition of a Fluoropolymer Coating in Plasma of a Tubular DC Reactor.....	598
<b>Vladimir Chernysh, Alexander Evseev, Yuri Balakshin, Artyom Shporin, Damir Minnebaev, Anton Nazarov, Andrey Shemukhin</b>	
The Experimental Techniques of Acceleror-Based Facility HVEE-500.....	603
<b>S.V. Yankevich, G.V. Malinin</b>	
Method of Determining Ultrasonic Energy for Enhancing Extraction of Inulin using Ultrasonic Technologies.....	607
<b>I.A.Khodasevich, M.V. Rzhetski, E.V. Lutsenko, P.V. Emelyanchik, P.A. Apanasevich, A.S. Grabtchikov</b>	
Spectral-Temporal Characteristics of Filament Luminescence in Yttrium Vanadate Crystal at IR Femtosecond Pulses Excitation.....	612
<b>Author Index</b> .....	617



**СЕКЦИЯ 1**  
**ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ**  
**И ПЛАЗМЫ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

**SECTION 1**  
**PROCESSES OF RADIATION**  
**AND PLASMA INTERACTION WITH SOLIDS**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**  
**КРЕМНИЕВОГО ФОТОДЕТЕКТОРА СО СТРУКТУРОЙ**  
**МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ**

А.В. Борздов, В.М. Борздов  
*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, borzdov@bsu.by*

Проведено самосогласованное моделирование на основе многочастичного метода Монте-Карло фототока кремниевого фотодетектора со структурой металл-полупроводник-металл при воздействии пикосекундного импульса лазерного излучения с длиной волны 650 нм интенсивностью  $10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>. Исследован фотоотклик детекторов с омическими контактами и контактами с барьером Шоттки. Установлено, что время затухания фототока в структуре с барьером Шоттки меньше, чем в структуре с омическими контактами.

**Ключевые слова:** кремниевый фотодетектор; метод Монте-Карло; моделирование.

**MONTE CARLO SIMULATION OF SILICON PHOTODETECTOR**  
**WITH METAL-SEMICONDUCTOR-METAL STRUCTURE**

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

Self-consistent ensemble Monte Carlo simulation of photocurrent in silicon photodetector with metal-semiconductor-metal structure is performed. Photocurrent is simulated for picosecond laser irradiation with 650 nm wavelength and intensity of  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup>. The lattice temperature is 300 K. The structures with ohmic contacts and contacts with Schottky barriers are considered. To provide an ohmic contacts the silicon regions under metal contacts are supposed to be doped by donor impurity at  $10^{23}$  m<sup>-3</sup> level, while for Schottky contacts semiconductor is supposed to be pure. The spacing between contacts is 0.5  $\mu$ m, the width of the absorbing silicon layer is 0.5  $\mu$ m. The laser irradiation is supposed to be uniform in space and time. Only intrinsic absorption is regarded. The simulation shows that the photocurrent in the structure with Schottky contacts decays faster than in the structure with ohmic contacts.

**Keywords:** silicon photodetector; Monte Carlo method; simulation.

**Введение**

Полупроводниковые структуры металл-полупроводник-металл используются в качестве детекторов излучения видимого и инфракрасного диапазонов [1, 2]. При этом повышенный интерес к кремниевым детекторам обусловлен рядом причин, в частности, возможностью простой интеграции таких приборов в интегральные

схемы и их дальнейшей миниатюризацией.

Для исследования рабочих характеристик фотодетекторов достаточно успешно применяется самосогласованное моделирование на основе метода Монте-Карло (см. например [1, 3]). Преимуществом использования многочастичного метода Монте-Карло является возможность непосредственного включения и учета различ-

ных процессов рассеяния, поглощения и генерации носителей заряда в приборных структурах [1].

### Результаты и их обсуждение

При исследовании электрических характеристик фотодетекторов основной интерес представляет отклик тока при воздействии импульса излучения определенной мощности и длительности, поскольку время отклика определяет быстродействие прибора. В данной работе проведено численное моделирование воздействия пикосекундного импульса лазерного излучения на величину тока в канале кремниевого фотодетектора со структурой металл-полупроводник-металл. Рассмотрены две структуры: с омическими контактами и контактами с барьером Шоттки. Для обеспечения омичности контактов приконтактные области кремния полагаются легированными донорной примесью. При моделировании предполагается, что идеальный омический контакт в каждый момент времени инжектирует определенное количество носителей заряда, необходимое для поддержания квазинейтрального состояния полупроводника у границы раздела металл-кремний. При этом все носители, достигающие границы раздела металл-полупроводник внутри прибора, поглощаются контактом. Контакт с барьером Шоттки рассматривается как идеальный поглощающий контакт, для которого инжекцией носителей заряда можно пренебречь.

При моделировании процессов переноса электронов учитывается внутридолинное и междолинное рассеяние на фононах, рассеяние на ионизированной примеси, и рассеяние на плазмонах в легированных областях. Для дырок учитываются фононные механизмы рассеяния и рассеяние на ионизированной примеси.

Поперечное сечение фотодетектора схематически представлено на рис. 1. Размеры моделируемых областей следующие: расстояние между электродами  $L_c = 0.5$  мкм, толщина поглощающего слоя

кремния  $W_s = 0.50$  мкм, глубина легированных n-областей для структуры с омическими контактами  $W = 0.2$  мкм. Уровень легирования контактных областей донорной примесью составляет  $10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Длины контактных областей приняты равными 0.2 мкм. Температура моделируемой структуры – 300 К.

Полагается, что лазерное излучение направлено перпендикулярно поверхности кремния (рис. 1) и охватывает область между контактами. Длительность лазерного импульса равна 1 пс. При этом в качестве модельного приближения предполагается, что интенсивность излучения постоянна во времени и равномерно распределена по площади поверхности фотодетектора. Рассмотрен процесс собственного поглощения излучения кремнием.

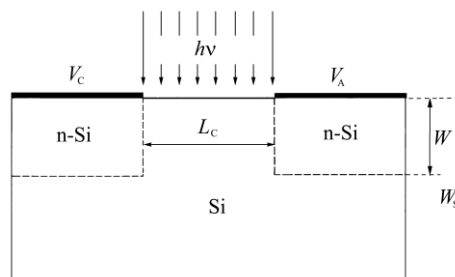


Рис. 1. Поперечное сечение моделируемого фотодетектора

Fig. 1. Crossection of the simulated photodetector

Параметры, характеризующие оптические свойства полупроводника, такие как коэффициент поглощения и преломления в Si для данной длины волны, взяты на основании данных, представленных в [4, 5].

Напряжение подается на один из электродов — анод ( $V_A$ ), относительно второго электрода — катода ( $V_C$ ), т.е.  $V_C$  полагается равным нулю.

На рис. 2 приведены зависимости от времени фототока для четырех значений напряжения на аноде  $V_A$ : 0.5, 1, 1.5 и 2 В. На рисунках (а) и (б) кривые с большим максимальным значением фототока соответствуют большему значению приложенного к аноду напряжения. Предполагается, что лазерное излучение включается в момент времени  $t = 1$  пс. При этом до начала воздействия излучения моделирование

проводится в течение некоторого времени, достаточного для установления стационарного процесса переноса электронов и дырок в фотодетекторе.

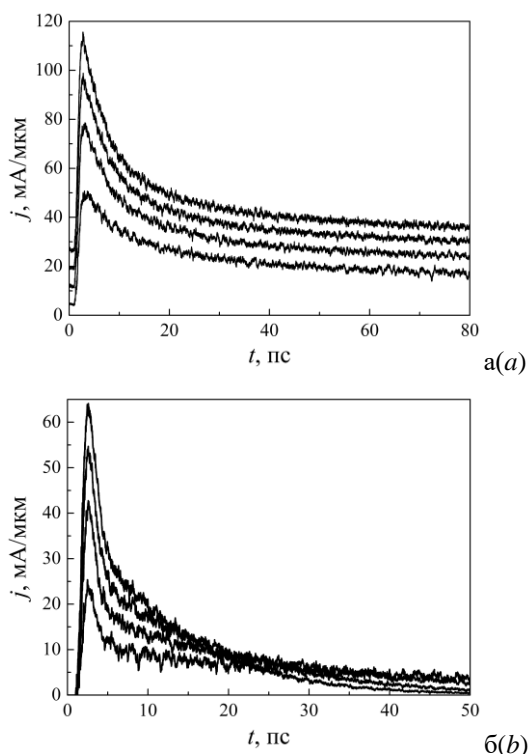


Рис. 2. Зависимость фототока от времени: а – структура с омическими контактами; б – структура с контактами Шоттки

Fig. 1. Dependence of the photocurrent on time: *a* – structure with ohmic contacts; *b* – structure with Schottky contacts

Как видно из рисунка, для структуры с омическими контактами время затухания фототока значительно превосходит такое для структуры с контактами Шоттки. Такую зависимость фототока от времени можно объяснить, на наш взгляд, тем, что в сильно легированных приконтактных областях напряженность электрического поля гораздо меньше, нежели в области, прилегающей к контакту Шоттки. Таким образом, экстракция сгенерированных излучением электронов и дырок из прикон-

тактных областей фотодетектора происходит медленнее в случае омических контактов. Также в качестве преимущества фотодетекторов с контактами Шоттки можно отметить существенно меньшее значение темнового тока по сравнению с детектором с омическими контактами.

### Заключение

Проведено численное моделирование на основе многочастичного метода Монте-Карло отклика тока кремниевого фотодетектора со структурой металл-полупроводник-металл на воздействие пикосекундного импульса лазерного излучения с длиной волны 650 нм и интенсивностью  $10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup> при температуре 300 К. Рассмотрены структуры фотодетекторов с омическими контактами и контактами Шоттки. Установлено, что время затухания фототока в детекторах с контактами Шоттки меньше, чем в детекторах с омическими контактами при рассмотренных напряжениях между электродами.

### Библиографические ссылки/ References

1. Mogilestue C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices. Springer; 1993. 334 p.
2. Pancheri L., Scandiuazzo M., Dalla Betta G.-F., Stoppa D. et al. A silicon metal-semiconductor-metal photodetector macromodel for circuit simulations. *Solid-State Electronics* 2005; (49): 175-181.
3. Dunnts G.M., Walkert A.B., Jefferson J.H., Herbert D.C. Monte Carlo simulation of GaAs optically activated switches. *Semiconductor science and technology* 1994; (9): 2116-2122.
4. 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.
5. 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.

## ABOUT NATURE OF LASER-INDUCED OPTICAL BREAKDOWN

Petro Trokhimchuck

*Lesya Ukrainka Volyn' National University,  
13 Voly Ave., 43025 Lutsk, Ukraine, trope1650@gmail.com*

Short comparative analysis of main three concepts of laser-induced optical breakdown (thermal, plasma and direct) are represented. Experimental data for silicon carbide and potassium chloride are selected for modeling. We show that direct (system) concept may be explaining the observing experimental data in full volume. Questions about nature of corresponding transformations light and irradiated matter are discusses too.

**Keywords:** laser-induced optical breakdown; Relaxed Optics; Cherenkov radiation; interference; diffraction stratification; Zeits energy.

### Introduction

Problems of the observation the laser-induced optical breakdown and shock processes in matter as Nonlinear (NLO) and Relaxed (RO) Optical processes are connected with acoustic (thermal) and electromagnetic (plasma and Nonlinear optical) nature [1-3]. These processes may be connected with diffractive stratification of laser beam, self-focusing, self-trapping, generation of super-continuum radiation (ordered – Cherenkov radiation, and disorder – plasma radiation) [2, 3].

The presentation this problem from one point of view for all media – from gases to solid is given in [1-5]. Unfortunately, the first attempt of observation this problem in main details in whole are represented in [5] only.

According to [1, 2], optical breakdown is understood as catastrophic damage caused by strong laser radiation. The cause of optical breakdown is avalanche ionization. This process is differed from heat breakdown, which is result of laser-induced heat of irradiated matter, to direct optical multiphotonic ionization. Roughly speaking the optical breakdown is result of rapid introducing energy to matter with laser help. Optical breakdown determines a limit laser intensity of laser radiation, which irradiated matter can absorb.

In whole this problem [1, 2] is very complex problem. From physical-chemical point of view the optical breakdown is the regime of fool breakage of all chemical bonds in irradiated matter in zone of laser irradiation [2, 3]. In this case we can determine the threshold of breakdown of irradiated matters with

help methods of Relaxed Optics (cascade model of excitation the proper chemical bonds in the regime of saturation the excitation) [2, 3]. This regime may be received with help three ways [2]. We represent only direct cascade (system) optical concept [2]. In this case we have direct multiphotonic ionization and transformation of initial radiation and these processes have oriental nature [2].

Here we restrict ourselves to laser-induced optical breakdown in solids (silicon carbide [4, 5] and potassium chloride [6]) and the direct modeling method [2].

### Main results and discussions

Typical complex experimental data for silicon carbide, which are included optical breakdown, were received in [4, 5] (Fig. 1).

Sectional area of receiving structures was  $\sim 22 \mu\text{m}$ , the depth of  $\sim 50 \mu\text{m}$ . As seen from Fig. 1c we have five stages disordered regions, which are located at a distance from 2 to 4  $\mu\text{m}$  apart vertically [4, 5]. 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.

Two damages region in a crystal with moderately high density of inclusions were received in [6] for KCl after irradiation by CO<sub>2</sub>-laser pulses (wavelength 10.6  $\mu\text{m}$ , duration of pulse 30 ns). These results are presented in Fig. 2 [6].

Fig. 2a shows that spatial inhomogeneities are in fact inclusions [6]. The damage bubbles

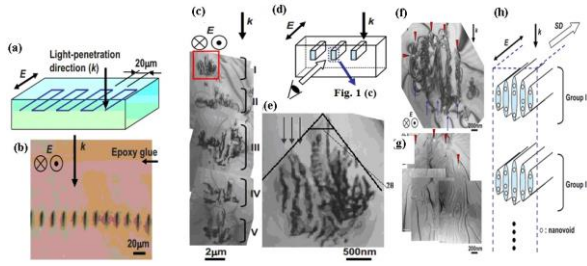


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the laser irradiated pattern. The light propagation direction ( $k$ ) and electric field ( $E$ ) are shown. (b) Optical micrograph of the mechanically thinned sample to show cross sections of laser-irradiated lines (200 nJ/pulse). (c) Bright-field TEM image of the cross section of a line written with pulse energy of 300 nJ/pulse. (d) Schematic illustration of a geometric relationship between the irradiated line and the cross-sectional micrograph. (e) Magnified image of a rectangular area in (c). Laser-modified layers with a spacing of 150 nm are indicated by arrows. (f) Bright-field TEM image of a portion of the cross section of a line written with a pulse energy of 200 nJ/pulse. (g) Zero-loss image of a same area as in (f) with nanovoids appearing as bright areas. Correspondence with (f) is found by noting the arrowheads in both micrographs. (h) 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 [4, 5]

occur randomly near, not necessarily in, the tiny focal volume. At a well-defined power threshold, an elongated pointed bubble forms, its vertex falling at the focus (Fig. 2b).

Thermal and plasma models of laser-induced optical breakdown are represented in [1, 2]. For the modeling experimental data of Fig. 1 – Fig. 2 we used direct (system) method [2]. Next scenario: diffraction stratification of focused laser beam; generation of Cherenkov radiation on each cone of proper diffraction ring; interference of this Cherenkov radiation and optical breakdown in the maximums of interferograms, was used.

The first laser-induced filaments were received in the liquid [2]. Later researches shown that analogous phenomena are generated in solid and gas matter too. Therefore, first models were created for the nonlinear Kerr media and were used for all types of irradiated matter [1, 2]. Strongly speaking, these filaments are sparks of optical breakdown. More universal concept is physical-chemical [2, 3].

It may be physical-chemical method. In this case we must have concentration of prop-

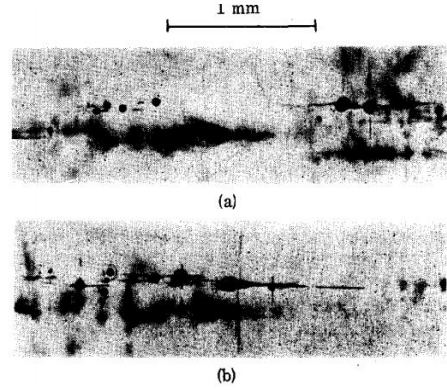


Fig. 2. Two damages regions in a crystal KCl with moderately high density of inclusions. The round black objects are bubbles. The radiation, incident from left to right, was just at the intrinsic breakdown threshold. In one case (a) there was damage only at the inclusions. In (b), intrinsic breakdown occurred as evidenced by the pointed bubble. The straight lines represent cleavage [6]

er centers of scattering (absorption) of laser radiation, which are generated proper nonlinear optical phenomenon, and its activation energy. The self-focusing is nonlinear optical process therefore  $P_{cr}$  or the critical value of energy may be determined in next way. Volume density of energy of the creation self-focusing process may be determined with help next formula  $W_{crvol}$  [2, 3]:

$$W_{crvol} = E_a N_{nc}, \quad (1)$$

where  $E_a$  – energy of activation proper “non-linear” centers;  $N_{nc}$  – their concentration.

Surface density for optical thin may be determined as [3]:

$$W_{crsur} = W_{crvol} / \alpha, \quad (2)$$

where  $\alpha$  – absorbance index. Integral value of energy may be determined as [2, 3]:

$$W_{crin} = W_{crsur} \cdot S, \quad (3)$$

where  $S$  – the square of irradiation.

In this case [2, 3]

$$P_{cr} = \frac{W_{crin}}{\tau_{ir}}, \quad (4)$$

where  $\tau_{ir}$  is duration of laser irradiation.

Next step of determination the density of energy in our cascade is condition of diffractive stratification. This condition may be determined with help of sizes the diffractive rings. We can estimate density of energy in plane of creation the diffractive stratification for  $n = 5$ .



Conic part of filament radiation has continuum spectrum: from ultraviolet to infrared. At first this effect was called superbroadening. Therefore, it may be interpreted as laser-induced Cherenkov radiation [2, 3, 7, 8]. The angle  $2\theta$  in the vertex of an angle of Fig. 1 (e) is double Cherenkov angle. In this case we have frozen picture of laser-induced destruction of 4H-SiC with help Cherenkov radiation [2, 3].

The Cherenkov radiation is characterized by two peculiarities [2, 3]: 1) creation of heterogeneous shock polarization of matter and, 2) radiation of this polarization. The methods of receiving shock polarization may be various: irradiation by electrons,  $\gamma$ -radiation, ions and excitation with help pulse fields. The stratification of this radiation on other type's radiation (volume, pseudo-Cherenkov i.e.) has relative character and may be represented as laser-induced Cherenkov radiation. Therefore, in future we'll be represent conical part of filament radiation as Cherenkov [7, 9].

This fact may be certified with macroscopic and microscopic ways.

First, macroscopic may be represented according to [7]. The similarity between charge particle and light-induced Cherenkov radiation one can invoke the analogy between Snell's law and Cherenkov radiation [7]. In [7] the point of intersection of a light pulse impinging at an angle  $\varphi$  on a boundary between two media moves with velocity  $V=C/n_1\cos\varphi$ . This relation with Snell's law, gives the Cherenkov relation [7].

$$\cos\theta=C/n_2(\omega)V \quad (5)$$

The microscopic mechanism of laser-induced Cherenkov radiation is expansion and application of Niels and Aage Bohrs microscopic theory of Cherenkov radiation as part of deceleration radiation on optical case [8]. For optical case the Bohrs hyperboloid must be changed on Gaussian distribution of light for mode TEM<sub>00</sub> or distribution for focused light of laser beam [2, 3]. In this case Cherenkov angle may be determined from next formula:

$$\theta_{Ch} + \alpha_{ir} = \pi/2 \text{ or } \theta_{Ch} = \pi/2 - \alpha_{ir}, \quad (6)$$

where  $\alpha_{ir}$  – angle between tangent line and direction of laser beam.

Angle  $\alpha_{ir}$  as determined from next formula [2, 3]:

$$\tan \alpha_{ir} = d_b / l_{sf}, \quad (7)$$

where  $d_b$  – diameter of laser beam,  $l_{sf}$  – length of self-focusing. In our case  $\alpha_{ir}$  is angle of self-focusing.

This formula is approximate for average angle  $\alpha_{ir}$ .

The Golub formula (5) was used for the determination product  $n_2(\omega)V_{nl\ pol}$  [3, 4]. Self-focusing and Cherenkov angles and product  $n_2(\omega)V_{nl\ pol}$  were estimated for LiF, CaF<sub>2</sub>, fused silica, water and glass BK-7 in [2, 3].

Thereby microscopic modified Bohrs theory and macroscopic Golub model are mutually complementary methods [2, 3].

The decreasing of Cherenkov angle and product  $n_2(\omega)V_{nl\ pol}$  for increasing of laser radiation intensity are corresponded to increasing of nonlinear refractive index and decreasing of velocity of polarization (multiphotonic and multiwave processes) [2].

The estimation of sizes the cascade of volume destructions of Fig. 1c may be explains in next way [2, 3]. The sizes (diameters) of proper stages  $d_{nir}$  of cascade are proportionally to corresponding diffraction diameters [2].

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

$$d_{ndif} = n\lambda. \quad (8)$$

The estimations of first five diffraction diameters  $d_{ndif}$  for  $\lambda = 800$  nm were represented in [3, 4]. The distance between diffraction spots and proper moving foci may be determined with help next formula:

$$l_{nf} = \frac{d_{ndif}}{2 \tan \varphi/2}. \quad (9)$$

These distances for  $\varphi_1 = 20^\circ$  and  $\varphi_2 = 30^\circ$  were represented in [3, 4]. In general case the angle  $\varphi$  is depended from homogeneity of irradiated matter or intensity of irradiation.

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. 1c is represented pure shock mechanism (Mach cone). Mach cones are characterized the second and third stages of Fig. 1c. 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. 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.

The conclusion about diffractive stratification of focused radiation may be certified by experimental data of Fig. 1c.

We can rough estimate basic peculiarities of energy distribution in Mach cone may be used next formula [3, 4]:

$$E_{1ob} = \frac{\pi^2}{4} \left( \sum_{i=1}^5 n_{iav}^2 l_{iav} \right) r^2 N_{aSiC} E_{Zth}, \quad (10)$$

where  $n_{iav}$  – average visible number of filaments in proper group of cascade,  $l_{iav} = 1000$  nm – average length of filaments in proper group of cascade,  $r = 10$  nm – average radius of filament,  $N_a$  – atom density of 4H-SiC.

Energy, which is necessary for the optical breakdown our nanotubes may be determined in next way. Zeitz threshold energy for 4H-SiC is equaled  $E_{Zth} \sim 25$  eV [2, 3]. Let this value is corresponded to energy of optical breakdown. Therefore, summary energy  $E_{1ob}$  is equaled:

$$E_{1ob} = N_{asnt} \cdot E_{Zth} = 23,2 \text{ nJ}. \quad (11)$$

This value is equaled of  $\sim 8\%$  from pulse energy or  $\sim 30\%$  from the effective absorbed energy of pulse.

We can estimate chain of critical value of energy for the 4H-SiC from physical-chemical point of view too. So, ratio between thresholds of optical breakdown and self-focusing is equaled  $\sim 10^5$ . For the modeling sizes and forms of nanovoids the modified Rayleigh model was used [2, 3].

Nanovoids may be represented as results of the laser-induced laser-induce breakdown and creation of cavitations bubbles [2, 3] too.

For the estimations of maximal radius of nanovoids in spherical approximation we must use modified Rayleigh formula [2, 3]:

$$R_{\max} = \frac{2R}{0.915r} \sqrt{\frac{E_{ir}}{\pi\tau_i c E}}, \quad (12)$$

where  $T_c$  – the time of creation the nanovoid (bubble),  $\tau_i$  – pulse duration,  $R$  is radius of nanovoid,  $r$  – radius of irradiated zone,  $E$  – Young module,  $E_{ir}$  – energy of one pulse [2, 3].

But we have two speeds of sound in elastic body: longitudinal  $g_{ls}$  and transversal  $g_{ts}$  [2, 3]. The ratio between of these two speeds is equaled:

$$\alpha = \frac{g_{ts}}{g_{ls}} = \sqrt{\frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)}}. \quad (13)$$

But this ratio must be true for shock waves too. Therefore, for silicon carbide for  $\nu = 0.45$  [4],  $\alpha = 0.33$ . Roughly speaking last ratio is determined the step of ellipsoidal forms of our nanovoids (Fig. 2c).

This method was used for the modeling experimental data for KCl (Fig. 2). Density of atoms of KCl is equaled  $3,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Zeits energy for KCl has value  $\sim 30$  eV [2].

We used next approximations. Photography of Fig. 2 gives a blurry image compared to the bright-field TEM image of Fig. 1. Therefore, we can't see the microstructure of optical breakdown. Therefore, we use rough average approximations for diameter  $d_{\text{average}}$  and length  $l$  of cascade laser-induced optical breakdown of Fig. 1. Volume

of cascade was determined as cylinder volume [2].

Fig. 2 is similar to Fig 1c. But regimes of irradiation of Fig. 2 are similar to mode TEM<sub>01</sub>. Therefore, we have two channels of generation the cascade of laser-induced optical breakdown.

The distances between bubbles of Fig. 3b are larger as between regions of destruction of Fig. 1c. But conditions of focusing the radiation in these both cases are equivalence. Therefore, the distances between neighboring bubbles  $l_2$  of Fig. 2b and neighboring regions of destruction  $l_1$  of Fig. 1c are connected by next formula [2]

$$l_2 = \frac{d_{ndif2} \tan\left(\frac{\varphi_1}{2}\right)}{d_{ndif2} \tan\left(\frac{\varphi_2}{2}\right)} l_1 = \frac{\lambda_2 \tan\left(\frac{\varphi_1}{2}\right)}{\lambda_2 \tan\left(\frac{\varphi_2}{2}\right)} l_1. \quad (14)$$

Energy characteristics of irradiation weren't represented in [6]. Therefore, we select value 2 J/pulse [3]. In this case we have effective using energy. Methods of estimations of energy characteristics for KCl are rougher as for 4H-SiC. But we must suppose that focused laser irradiation has diffraction stratification, generation of Cherenkov radiation and interference of this Cherenkov radiation. On Fig 2b 5-7 steps of cascade optical breakdown we see.

Effective transformation the energy of laser radiation to cascade of laser-induced breakdown for KCl is 11.6-17.4 percents [2].

These models may be used for the case, when kinetic processes of transformations light and matter, according represented scenario, and have a higher rate than the rate of formation of plasma and thermal processes [2]. The establishment of a hierarchy of processes that are described both by the methods of physical optics and by the methods of

physical chemistry and radiation physics of solids makes it possible to more adequately describe the presented experimental results.

## Conclusions

Experimental data of laser-induced optical breakdown in silicon carbide and potassium chloride are analyzed. Basic peculiarities of nature the laser-induced optical breakdown is shown on the example of direction cascade (system) model.

We show, that this concept describes successfully the represented experimental data.

## References

1. Shen Y.R. The Principles of Nonlinear Optics. New York: John Wiley & Sons, 1984. 576 p.
2. Trokhimchuck P.P. Optical breakdown in matter: retrospective and perspective. Ed. Jaivir Singh. *Advanced in Engineering Technology*. Vol. 4, Ch. 7, AkiNik Publications, New Delhi, 2020. P. 101-132.
3. Trokhimchuck P.P. Relaxed Optics: Modeling and Discussions. Saarbrücken: Lambert Academic Press; 2020. 249 p.
4. 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.).
5. 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.
6. Yablunovich E. Optical Dielectric Strength of AlkaliHalide Crystals Obtained by Laserinduced Breakdown. *Appl. Phys. Lett.* 1971; 19(11): 495-497.
7. Golub I. Optical characteristics of supercontinuum generation. *Optics Letters* 1990; 15(6): 305-307.
8. Bohr N. The passage of charged particles through matter. Moscow: IL; 1950. 148 p. (In Russian).
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.

## STRUCTURE AND STRESSES IN NiCoFeCrMn HIGH-ENTROPY ALLOYS IRRADIATED WITH LOW-ENERGY HELIUM IONS

V.V. Uglov<sup>1</sup>), N.A. Stepanyuk<sup>1</sup>), S.V. Zlotski<sup>1</sup>), K. Jin<sup>2</sup>), A.M. Yaqoob<sup>3</sup>), D.V. Esipenko<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, uglov@bsu.by, nik.stepanjuk.99@mail.ru,  
zlotski@bsu.by, ya.alukard2014@yandex.by

<sup>2</sup>Beijing Institute of Technology,

№ 5 South Str., Zhongguancun, Haidian District, 100081 Beijing, China, jinke@bit.edu.cn

<sup>3</sup>Technology Innovation Institute,

9639 Abu Dhabi, Masdar City, United Arab Emirates, ali.yaqoob@tii.ae

NiCoCrFeMn and NiCoCrFe high-entropy alloys are formed by the method of arc melting and casting in a copper cell, followed by vacuum annealing at a temperature. Studies carried out by scanning electron microscopy and XRD analysis showed that the formed HEAs have a coarse-grained structure (80-100  $\mu\text{m}$ ) and are single-phase substitutional solid solutions with an fcc lattice. High-entropy alloys were irradiated at room temperature with He ions with the energy of 40 keV at fluences from  $3 \cdot 10^{17}$  to  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . It was found that irradiation with helium ions does not lead to erosion of the sample surface, as well as to the decomposition of NiCoCrFeMn and NiCoCrFe solid solutions. An increase in the root-mean-square deviation and tensile stresses in the samples under irradiation with helium ions is revealed. It was found that the most radiation-resistant system is NiCoCrFeMn.

**Keywords:** High-entropy alloys; helium ion irradiation; coarse-grained structure; single-phase solid solutions; root-mean-square deviation; initial stress.

### Introduction

Since the coining of the term High Entropy Alloys (HEA) in 2004 by Yeh [1], HEAs have attracted a lot of the scientific community's attention as a more defect resistant and more stable material under extreme conditions. High-entropy alloys are a type of concentrated single-phase solid-solution alloy. HEAs typically include four or more elements in approximately equiatomic ratios, with the components randomly organised on a face-centered cubic (FCC) or body-centered cubic (BCC) crystalline lattice [1]. When compared to more traditional, binary, solid-solution alloys, the lack of ordered elemental arrangement and the associated high configurational entropy in these alloys has been observed to yield improved resistance to radiation damage [2]. For example, radiation-induced segregation at grain boundaries was considerably reduced in FeNiMnCr HEAs as compared to irradiated typical austenitic FeCrNi alloys [3]. Other research groups [2] and [4-7] have also found that many different types of damaged HEAs exhibit exceptional phase stability and radiation resistance at moderate-to-high damage levels [8].

The irradiation response of HEAs and their ability to survive the neutron bombardment environment of future civil nuclear power plants are gaining attention. Face-centered cubic CrMnFeCoNi, commonly known as the Cantor alloy, was one of the earliest suggested HEAs, and the irradiation response of the Cantor alloy and its sub-systems is the subject of this research [8].

Utilising irradiation analogues (electrons, heavy ions, and He) to neutron bombardment, as well as simulations, advanced microstructural analysis, and property measurement, the Cantor alloy and its derivatives are shown to have encouraging irradiation resistance that, in many cases, outperforms more traditional dilute alloys with same elements [3], [7]. High phase stability and resistance to radiation-induced segregation, smaller size but higher density of dislocation loops, considerably reduced swelling extent, and enhanced resistance to He bubble development are all advantages.

### Materials and methods

Samples NiCoCrFeMn and NiCoCrFe were manufactured at the Beijing

Technological University by arc melting and casting in a copper cell, followed by vacuum annealing at a temperature of 1150°C for 24 h, cold rolling until the thickness is reduced by 85%, and final annealing at a temperature of 1150°C for 72 h (Fig. 1).

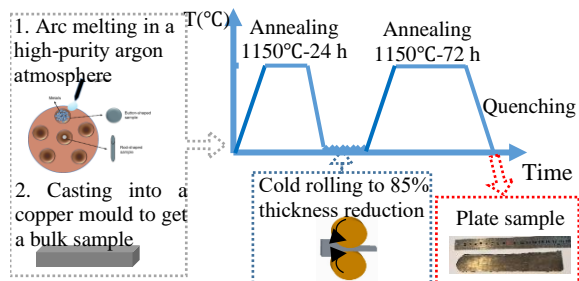


Fig. 1. High-entropy sample preparation scheme

Ion implantation of the HEAs was carried out using 40 keV  $\text{He}^{2+}$  ions at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics at the fluence from  $3.0 \cdot 10^{17}$  to  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . The implantation temperature was 300 K. The beam current was 200  $\mu\text{A}$ , and water cooling of the target substrate was used.

X-ray Diffraction (XRD) analysis was employed for structural identification using an Ultima IV Rigaku X-ray diffractometer operating in parallel configuration and equipped with  $\text{CuK}\alpha$  wavelength (0.15418 nm). In view of the structural features of the HEAs, the XRD spectra were obtained while the sample was rotating in the plane of its surface. The stresses in the HEAs were calculated by the  $\sin^2\psi$  method for the (220) plane.

The morphology of the HEAs 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.

## Results and discussion

The SEM method revealed that the obtained samples have a coarse-grained structure, the grain size for the CoCrFeMnNi sample was 100  $\mu\text{m}$ , and for the CoCrFeNi sample 80  $\mu\text{m}$ . The grains are regular in shape with hexagonal sections. Also on the surface, traces of twinning are clearly visible, introduced by mechanical processing of the samples during preparation, which can contribute to an

increase in the radiation resistance of these alloys by the presence of a drain of defects in the form of twin boundaries (Fig. 2a).

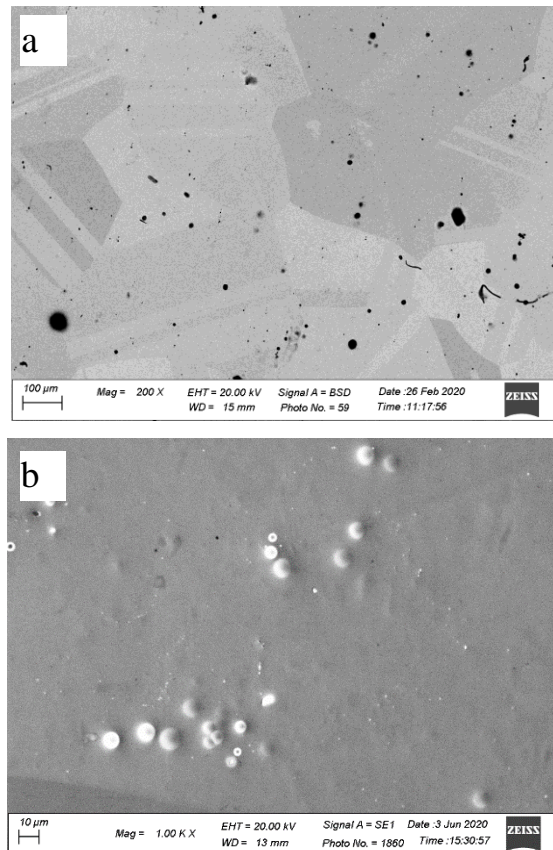


Fig. 2. SEM micrograph of an unirradiated NiCoCrFeMn HEA (a) and a Ni sample (b) irradiated with He (40 keV and  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) ions

Figures 3, 4 show part of the XRD spectra of the initial NiCoCrFeMn and NiCoCrFe samples, respectively. Analysis of XRD spectra of the obtained samples revealed that they are single-phase substitutional solid solutions with an fcc lattice. The lattice parameter of the NiCoCrFeMn alloy is 0.359 nm, and that of the NiCoCrFe alloy is 0.357 nm.

The results of determining the internal stresses in the initial samples, calculated by the  $\sin^2\psi$  method for the diffraction peak (220), are presented in Table 1. As can be seen from the table, the compressive stress of -55 and -150 MPa are formed in the initial samples for NiCoCrFeMn and NiCoCrFe samples, respectively.

Before investigation of irradiated HEAs, calculations using SRIM program [9] were performed. SRIM calculations showed that

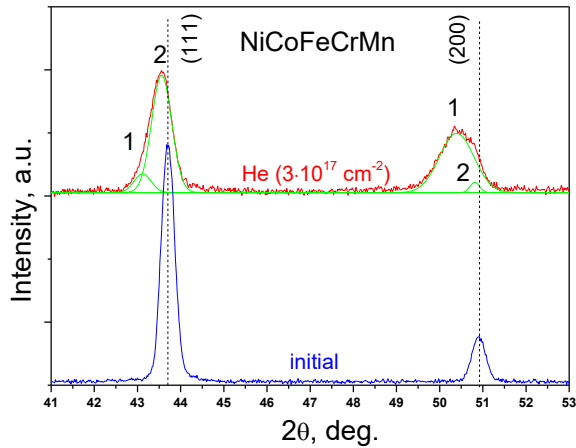


Fig. 3. XRD spectra of initial and irradiated by He (40 keV and  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) ions NiCoFeCrMn HEAs obtained at an X-ray beam incidence angle of  $1^\circ$

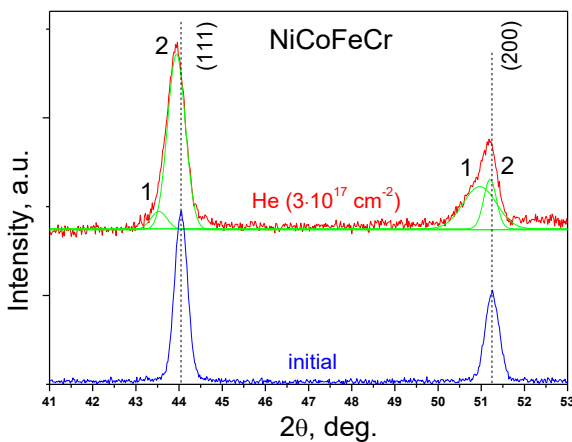


Fig. 4. XRD spectra of initial and irradiated with He (40 keV and  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) ions NiCoFeCr HEAs obtained at an X-ray beam incidence angle of  $1^\circ$

the range of He is 147 and 144 nm for NiCoCrFeMn and NiCoCrFe systems, respectively (Table 1). The energy loss for all samples is about 225 eV/nm.

Table 1. Stress of initial and  $R_p$ , root-mean-square deviations, stress of HEAs irradiated with He (40 keV and  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) ions

Samples	$R_p$ , nm	RMSD	Stress, MPa	
			initial	He irradiated
NiCoCrFeMn	147	1.16 (Peak 1) 0.94 (Peak 2)	-55	72
NiCoCrFe	144	0.83 (Peak 1) 0.63 (Peak 2)	-150	82

SEM studies of irradiated HEAs did not reveal radiation erosion of the sample surface, that is, no traces of blistering or flaking were found at a fluence of  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . In this case, for Ni samples obtained by the same method,

the formation of blisters with a diameter of 10  $\mu\text{m}$  was found already at a fluence of  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 2b). The data obtained indicate a high radiation resistance of the HEAs surface to erosion after helium ions irradiation with a fluence of  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

XRD spectra of the irradiated and initial samples were obtained at an angle of incidence of the X-ray beam of  $1^\circ$  (Fig. 3, 4), due to the small depth of implantation of helium ions (about 300 nm).

Analysis of XRD spectra of irradiated HEAs did not reveal the decomposition of solid solutions or the formation of new phases, which indicates a high radiation resistance of the structure of HEAs solid solutions.

It was found that irradiation with helium ions leads only to a shift of the diffraction peaks of NiCoCrFeMn and NiCoCrFe solid solutions to the region of smaller angles (an increase in the lattice parameter). At the same time, the asymmetry of the diffraction peaks (111) and (200) was revealed, which made it possible to approximate them and divide them into two peaks (Fig. 3). As can be seen from Figures 3 and 4, peaks 2 are characterized by a small displacement of the angular position in comparison with the diffraction peaks of unirradiated samples. While peaks 1 are significantly shifted to the region of smaller angles and broadened. This separation of the peaks can be interpreted according to the SRIM data. Peaks 2 correspond to diffraction from the region with a low concentration of implanted helium, and peaks 1 - from the region of the maximum concentration of helium. Thus, irradiation with helium ions leads to the formation of deformed regions with predominantly radiation defects (vacancies and interstitial atoms) - peaks 1 and implanted helium - peaks 1. In this case, helium implantation leads to an increase in macro- (shift of the diffraction peak) and microstresses (broadening of diffraction peak).

Calculations of root-mean-square deviations (RMSD) (stresses of the 3rd kind) are presented in Table 1. As can be seen from Table 1, the RMSD characterizing the disorder of the solid solution for 5 component HEAs is



higher than for 4 components. In this case, in the region of the maximum concentration of implanted helium, the RMSD increases.

The results of calculating internal stresses in HEAs irradiated with helium are given in Table 1. As can be seen from the table, irradiation with helium ions leads to a decrease in compressive stresses and an increase in tensile ones. In this case, the greatest change in the stress level was revealed for the NiCoCrFe system. The change in the level of internal stresses is caused by helium implantation and the formation of radiation defects. Therefore, we can conclude that the NiCoCrFeMn system is more radiation-resistant than the NiCoCrFe system.

### Conclusions

NiCoCrFeMn and NiCoCrFe high-entropy alloys are formed by the method of arc melting and casting in a copper cell, followed by vacuum annealing at a temperature.

It was revealed that the formed HEAs have a coarse-grained structure (80-100  $\mu\text{m}$ ) and are single-phase substitutional solid solutions with an fcc lattice.

The high radiation resistance of the surface microstructure and phase composition of the formed high-entropy alloys has been established.

An increase in root-mean-square deviations and tensile stresses in HEAs under irradiation with helium ions is revealed.

It was found that the most radiation-resistant system is NiCoCrFeMn.

### References

1. Structural Materials for Liquid Metal Cooled Fast Reactor Fuel Assemblies. *IAEA Nuclear Energy Series* 2012; NF-T-4.3 Operational Behaviour, Vienna: IAEA.
2. Amekura H. Shape elongation of embedded metal nanoparticles induced by irradiation with swift heavy ions/cluster ions. *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)*. 2016; 1-2.
3. Feuerbacher M., Heidelmann M. and Thomas C. Hexagonal High-entropy Alloys. *Materials Research Letters* 2015; 3(1); 1-6.
4. Kim Y.-K., Yang S. and Lee K.-A. Superior Temperature-Dependent Mechanical Properties and Deformation Behavior of Equiatomic CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Additively Manufactured by Selective Laser Melting. *Scientific Report* 2020; 10, 8045: 1-13.
5. G. M. C., Yeh J.W., Liaw P.K. and Zhang Y. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Springer, 2016.
6. Körmann F., Ikeda Y., Grabowsk B. and Sluiter M.H.F. Phonon broadening in high entropy alloys. *Computational Materials* 2017; (3): 1-9.
7. Miracle D. B., Miller J. D., Senkov O. N. and Woodward C. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy* 2014; (16): 494-525.
8. Q. W. J. L. C. T. L. Y. Y. F. Ye. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* 2016; 19(6): 349-362.
9. <http://www.srim.org/>.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В КВАНТОВЫХ ЯМАХ InGaN/GaN МЕТОДОМ ТЕРАГЕРЦОВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия,  
eugeni.conovaloff@yandex.ru, avakants@genphys.phys.msu.ru

Предложен новый комплексный подход к определению параметров двумерного электронного газа в квантовых ямах InGaN/GaN. Метод основан на регистрации терагерцовых частот двумерных плазмонных резонансов, возбуждаемых в исследуемых образцах гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN. Показано, что двумерный электронный газ, локализованный в квантовых ямах InGaN/GaN, демонстрирует резонансное поведение. Обнаружен эффект модуляции фазы вблизи частот плазмонных резонансов, а также перенормировки эффективной массы двумерного электронного газа с увеличением температуры образца от 90 К до 170 К.

**Ключевые слова:** плазмонный резонанс; квантовые ямы; гетероструктуры; время релаксации; двумерный электронный газ; терагерцовые частоты.

## STUDY OF DYNAMIC PARAMETERS OF TWO-DIMENSIONAL ELECTRONIC GAS IN InGaN / GaN QUANTUM WELLS BY THE TERAHERTZ PLASMON RESONANCE METHOD

E.R. Burmistrov, L.P. Avakants  
M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia,  
eugeni.conovaloff@yandex.ru, avakants@genphys.phys.msu.ru

A new integrated approach to determination of parameters of two-dimensional electronic gas in quantum holes of InGaN/GaN is offered. The method is based on recording terahertz frequencies of two-dimensional plasmon resonances excited in the examined samples of heterostructures InGaN/AlGaIn/GaN femtosecond laser pulses at a wavelength of 797 nm. It has been shown that a two-dimensional electron gas localized in quantum wells InGaN/GaN exhibits resonant behavior in the frequency range from 1-5 THz. The effect of phase modulation near the frequencies of plasmon resonances was found, as well as renormalization of the effective mass of a two-dimensional electron gas with an increase in the temperature of the sample from 90 K to 170 K. The proposed method is universal, non – contact and can be used in a wide temperature range.

**Keywords:** plasmon resonance; quantum wells; heterostructures; relaxation time; two – dimensional electronic gas; terahertz frequencies.

### Введение

Эффективность работы фотодиодов на основе гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN [1, 2] зависит от параметров двумерного электронного газа (2ДЭГ), определение которых представляет собой сложную исследовательскую задачу. Среди экспериментальных методов наиболее успешно рекомендовали себя в исследовании электрических свойств 2ДЭГ в квантовых ямах (КЯ) InGaN/GaN циклотронный резонанс и осцилляции Шубникова – де Гааза [3], которые ограничиваются преимущественно температурами жидкого гелия. В области

высоких исследуемых температур необходимо применять оптические методы, основанные на спектроскопии в дальней ИК области [4]. Это объясняется усилением интенсивности междолинного фононного рассеяния 2ДЭГ в активном слое InGaN/GaN, сильным экранированием внешнего возмущения электронной системой, а также влиянием случайных флуктуаций сплава, что приводит к появлению дополнительных центров рассеяния.

Электронный газ в структурах InGaN/GaN демонстрирует резонансное поведение в ТГц диапазоне, что связано с

коллективным возбуждением плазмонных волн в 2ДЭГ. Терагерцовая спектроскопия (ТГц) во временной области [5] является ключевым методом всесторонней характеристики 2ДЭГ в суб- и ТГц диапазонах частот.

В данной работе метод ТГц спектроскопии дополнен быстрым Фурье – преобразованием (БФП) [6], что позволило сравнить отдельные гармоники сигналов, прошедших через пустой криостат и криостат с образцом. Фурье – преобразование каждого из них предоставило возможность определить амплитуду и фазу составляющих частот. На основании сравнения частотно зависимых амплитуд и фаз падающего и прошедшего излучения изучены коллективные электронные возбуждения и основные параметры 2ДЭГ в КЯ InGaN/GaN, такие как эффективная масса, подвижность и время релаксации.

### Результаты эксперимента

Объектом исследования является типичная для светодиодных гетероструктур с квантовыми ямами InGaN/GaN в р-п-переходе GaN слоевая структура, выращенная методом газовой фазной эпитаксии (ГФЭ) [7] на сапфировой подложке в направлении [0001]. Для гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN первыми являются низкотемпературный и буферный слои нелегированного i-GaN с толщинами 20 нм и 0.7 мкм соответственно. Следующими идут слои n-GaN, легированный кремнием толщиной 3.6 мкм для образцов «Светлана-оптоэлектроника» и 4.5 мкм для образцов серии «LumiLEDs», буферная сверхрешетка InGaIn/GaN и активная область, состоящая из 5 КЯ/барьеров  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  толщиной 3/12 нм для образца «Светлана-оптоэлектроника» и 4/4 нм для образцов серии «LumiLEDs». Затем следует слой p-AlGaIn (толщина 20 нм), легированный магнием и p-GaN (толщина 120 нм). Типичная слоевая структура и внешний вид образцов гетероструктур представлены в работе [8].

На основании расчетов, представленных в [8], концентрация 2ДЭГ в КЯ

InGaIn/GaN составляет  $2.61 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , при этом подвижность и время релаксации 2ДЭГ в условиях приложенного к гетероструктуре InGaIn/AlGaIn/GaN внешнего электрического поля равны  $2.14 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и  $5.77 \cdot 10^{-9} \text{ с}$  соответственно.

Исследование плазмонных структур проведено с помощью спектрометра «THz-TD», сопряженного с криостатом. Сигналы во временной области были записаны через апертуру диаметром 1.5 мм при нормальном угле падения Р – поляризации электрического поля ТГц импульсов. На рис. 1 представлен пример записанных сигналов  $E_{\text{об}}(t)$  (передается через пустой криостат) и  $E_{\text{от}}(t)$  (опорный сигнал, переданный через криостат с образцом) во временной области.

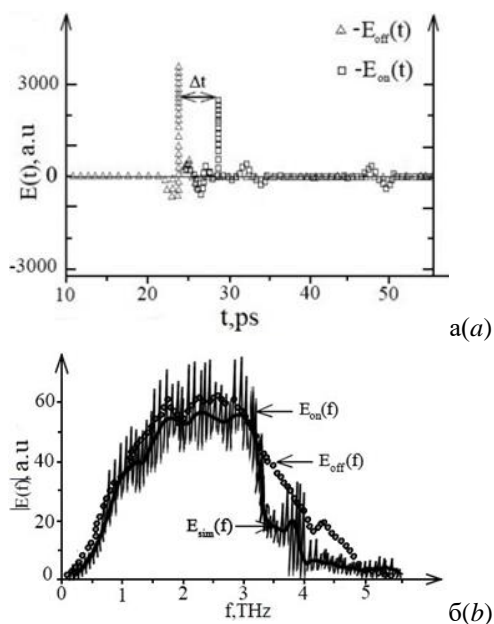


Рис. 1. Полученные зависимости: а – осциллограммы электрического поля ТГц импульсов во временной области; б – соответствующие частотные зависимости амплитуд БФП сигналов. Спектры получены при температуре 90 К

Fig. 1. Obtained relationships: a - oscillograms of the electric field of THz pulses in the time domain; b - corresponding frequency dependencies of amplitudes of FFT signals. Spectra are obtained at temperature 90 K

Как видно из рис. 1, основной пик сигнала, прошедшего через криостат с образцом, сдвинут во времени на  $\Delta t$  относительно опорного сигнала. Уменьшение сигнала обусловлено потерями энергии в

слоях гетероструктуры и частичным отражением от поверхностей слоев. Задержка импульса является результатом конечного времени перестройки электронной системы 2ДЭГ в КЯ InGaN/GaN. На рис. 1а влияние подложки связывается с появлением дополнительных пиков с гораздо меньшей амплитудой при  $t = 130$  фс и  $t = 135$  фс, т.е. «эхо» падающего импульса вследствие его отражения от краев образца.

В целях моделирования сигнала, прошедшего через криостат с образцом, использовалось быстрое преобразование Фурье (БПФ) опорного сигнала  $E_{\text{об}}(t)$ :

$$E_{\text{сум}}(t) = F(0)E_{\text{об}}(0) + \sum_k F(f_k)E_{\text{об}}(f_k)\exp(2\pi i f_k t), \quad (1)$$

где  $F(f)$  была найдена путем решения уравнений Максвелла в гидродинамической модели высокочастотных свойств 2ДЭГ как отклик среды на плоскую волну с частотой  $f$ ,  $f_k = k/\Delta t$ ,  $k = 1, 2, \dots$  и  $\Delta t$  – временное окно импульсов. Функция  $F(f)$  зависит от ряда параметров, в том числе от эффективной массы  $\mu$ , концентрации 2ДЭГ  $N_{2\text{DEG}}$  и времени релаксации электронной системы  $\tau$ , характеризующего безызлучательные потери в слоях гетероструктуры InGaN/AlGaIn/GaN. Функция  $F(f)$  также зависит от характеристик диэлектрического окружения 2ДЭГ. Тонкие промежуточные слои в активном слое InGaN/GaN рассматривались как один слой с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$ . В то же время буферный слой GaN и подложка моделировались как один слой с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_k$ . Из рис. 1б видно, что моделирование БПФ спектра ТГц импульса хорошо согласуется с данными измерений.

БПФ использовалось для получения Фурье – компонент измеряемых сигналов в частотной области:

$$E_{\text{об},\text{об}}(f) = |E_{\text{об},\text{об}}(f)|\exp(i\varphi_{\text{об},\text{об}}(f)), \quad (2)$$

где  $|E_{\text{об},\text{об}}(f)|$ ,  $\varphi_{\text{об},\text{об}}(f)$  – Фурье-амплитуды и

фазы опорного сигнала и сигнала, прошедшего через криостат с образцом. Для характеристики спектров пропускания определялись следующие параметры: спектральная мощность

$P_i(f) = |E_{\text{об}}(f)|^2 / |E_{\text{об}}(f)|^2$  и фазовый сдвиг  $\Phi_i(f) = \varphi_{\text{об}}(f) - \varphi_{\text{об}}(f)$ . Соответствующие частотные зависимости для двух ( $i = t_1, t_2$ ) временных окон лазерных импульсов представлены на рис. 2. Частотная зависимость Фурье-амплитуды представлена на рис. 1б.

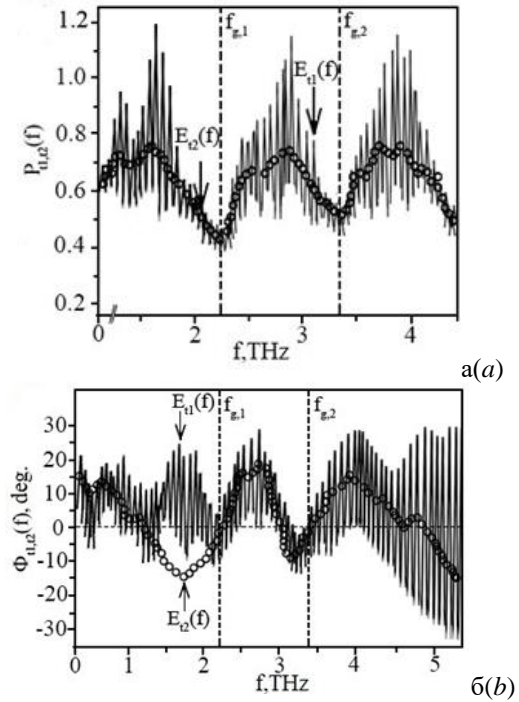


Рис. 2. Частотные зависимости мощности (а) и фазы сигналов (б). Спектры получены при возбуждении образцов гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN фемтосекундными лазерными импульсами с двумя временными окнами длительностью  $t_1 = 130$  фс и  $t_2 = 135$  фс на длине волны 797 нм

Fig. 2. Frequency dependencies of power (a) and phase of signals (b). Spectra are obtained by excitation of heterostructure samples InGaN/AlGaIn/GaN femtosecond laser pulses with two time windows of duration  $t_1 = 130$  fs and  $t_2 = 135$  fs at wavelength 797 nm

На рис. 2 представлены модулированные полосами Фабри-Перо осцилляции функций  $P_{t1,t2}(f)$  и  $\Phi_{t1,t2}(f)$  в диапазоне частот от 1 до 5 ТГц. На частотной зависимости мощности излучения хорошо выражены провалы вблизи частот двумерных (2Д) плазмонных резонансов.

Таблица 1. Параметры 2ДЭГ в КЯ InGaN/GaN по данным частот плазмонных резонансов  
Table 1. Parameters of two-dimensional electron gas in quantum wells InGaN / GaN according to the data of plasmon resonance frequencies

Серия образцов	$f_{g,1}$ , ТГц	$f_{g,2}$ , ТГц	$\tau$ , $10^{-9}$ с	$\langle m^* \rangle$	$\mu$ , $10^3$ см <sup>2</sup> /В·с
1	2.37	3.48	5.7	$0.27 m$	2.14
2	2.22	3.56	5.1	$0.26 m$	2.23
3	2.55	3.78	5.5	$0.28 m$	1.18
4	2.67	3.12	4.8	$0.32 m$	2.34
5	2.8	3.51	4.3	$0.35 m$	2.20

Эффект «бахромы» Фабри – Перо был подавлен путем вырезания дорожек сигнала для импульсов с  $t_2 = 135$  фс перед первым «эхом» на временной зависимости (рис. 1а). Для анализа фазовых спектров  $\Phi_{1,2}(f)$  была применена процедура разворачивания фазы. Результаты для разных временных окон показаны на рис. 2б. На рис. 2а видны первые две резонансные частоты 2Д плазмонов, обозначенные как  $f_{g1}, f_{g2}$ . Видно, что фазовый сдвиг вблизи плазмонных резонансов ведет себя как точка перегиба функции, что соответствует минимумам в спектрах мощности  $P_{1,2}(f)$ . Для рассматриваемых плазмонных структур резонансные частоты оценивались из закона дисперсии стробируемых 2Д плазмонов [9]:

$$f_{g,n} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N |q_n|}{m^* (\epsilon_s + \epsilon_d \coth(|q_n|d))}}, \quad (3)$$

где  $q_n = 2\pi n / P$ ,  $n = 1, 2, \dots$  (в случае гетероструктур AlGaIn/InGaIn/GaN  $n = 2$ ),  $\epsilon_s$  – диэлектрическая постоянная,  $\epsilon_d = 8.2 + i\gamma$  – диэлектрическая проницаемость, в выражение для которой введен параметр  $\gamma = 1.8$ , учитывающий радиационные потери в слоях гетероструктуры,  $m^*$  – эффективная масса, определяемая из (3),

$d$  – период активного слоя InGaIn/GaN.

Подстановка резонансных частот в формулу (3) дает возможность получить численную оценку эффективной массы  $m^*$ . В свою очередь, с помощью найденного ранее (см. рис. 1а) значения времени релаксации  $\tau$  определяется подвижность  $\mu = e\tau / m^*$  2ДЭГ в слое InGaIn/GaN (табл. 1).

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен метод ТГц-плазмонного резонанса в целях определения времени релаксации, подвижности и эффективной массы 2ДЭГ, локализованного в КЯ InGaIn/GaN. Показано резонансное поведение 2ДЭГ в диапазоне частот от 1 до 5 ТГц на примере 2ДЭГ в КЯ InGaIn/GaN. Моделирование взаимодействия ТГц сигнала с плазмонной структурой и полученные значения времени релаксации ( $\sim 10^{-9}$  с), подвижности ( $\sim 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с) и эффективной массы ( $0.27 m$ ) хорошо согласуется с теоретическими данными работы [8].

С целью обработки и анализа полученных данных метод ТГц плазмонного резонанса дополнен быстрым Фурье – преобразованием, что позволило сравнить отдельные гармоники сигналов и определить амплитуду и фазу составляющих частот. На основании сравнения частотно зависимых амплитуд и фаз падающего и прошедшего излучения изучены коллективные электронные возбуждения и основные параметры 2ДЭГ в КЯ InGaIn/GaN.

Предложенный подход к изучению низкоразмерных структур с помощью методики ТГц- плазмонного резонанса является бесконтактным и служит для комплексной оценки параметров 2ДЭГ в широком диапазоне температур.

Детальный анализ амплитудных и фазовых спектров передаваемых ТГц импульсов позволил выявить значительную модуляцию фазы (до  $6^\circ$ ) вблизи 2Д плазмонный резонансов, что может быть использовано в различных приложениях фотоники и терагерцовой цифровой голографии.

## Библиографические ссылки

1. Лерер А.М., Иванова И.Н., Макеева Г.С. Генерация третьей гармоники терагерцевых волн нелинейной графеновой многослойной метаповерхностью. *Оптика и спектроскопия* 2021; 91(3): 89-92.
2. Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В. Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света. *Письма в ЖЭТФ* 2016; 103(8): 572-577.
3. Авакянц Л.П., Горелик С.В., Поляков П.А. Комбинационное рассеяние света на фонон-плазмонных модах в ионно-легированном арсениде галлия. *Краткие сообщения по физике* 1999; 999(3): 24-31.
4. Толмачев В.А., Жарова Ю.А., Грудинкин С.А. Исследование оптических и плазмонных особенностей в спектрах отражения слоев наночастиц серебра, осажденных из раствора  $\text{AgNO}_3$  на поверхности кремния. *Оптика и спектроскопия* 2020; 90(12): 1868-1873.
5. Любовский Р.Б., Песоцкий С.И., Шилов Г.В. Электронная структура металлических слоев в двухслойном квазидвумерном органическом металле  $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ . *Письма в ЖЭТФ* 2013; 98(3): 40-43.
6. Wang H., Tan Q., He X. Microstructure and formation mechanism of V-defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells with a high In content. *Письма в ЖЭТФ* 2020; 112 (3): 172-173.
7. Wang H., Jin G., Tan Q. Joule–Thomson cooling in graphene. *Письма в ЖЭТФ* 2020; 111(5): 173-174.
8. Бурмистров Е.Р., Авакянц Л.П. Пьезоэлектрическая релаксация двумерного электронного газа в гетероструктурах с квантовыми ямами InGaN/GaN. *Известия вузов. Физика* 2021; 64(6): 9-16.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ; 1976. 312 с.

## References

1. Lerer A.M., Ivanova I.N., Makeeva G.S. Generation of the third harmonic of terahertz-out waves by a nonlinear graphene multi-layer metasurface. *Optics and Spectroscopy* 2021; 91(3): 89-92.
2. Kukushkin V.I., Grishina Ya.V., Egorov S.V. Combined dielectric and plasmon resonance for giant amplification of Raman light scattering. *JETP Letters* 2016; 103(8): 572-577.
3. Avakyants L.P., Gorelik S.V., Polyakov P.A. Combination scattering of light on phonon-plasmon modes in gallium ion-doped arsenide. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* 1999; 999(3): 24-31.
4. Tolmachev V.A., Zharova Yu.A., Grudinkin S.A. Investigation of optical and plasmon features in reflection spectra of silver nanoparticle layers deposited from  $\text{AgNO}_3$  solution on silicon surface. *Optics and Spectroscopy* 2020; 90(12): 1868-1873.
5. Lyubovskiy R.B., Pesotskiy S.I., Shilov G.V. Electronic structure of metal layers in two-layer quasi-double-dimensional organic metal (BETS)  $4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ . *JETP Letters* 2013; 98(3): 40-43.
6. Wang H., Tan Q., He X. Microstructure and formation mechanism of V-defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells with a high In content. *JETP Letters* 2020; 112 (3): 172-173.
7. Wang H., Jin G., Tan Q. Joule–Thomson cooling in graphene. *JETP Letters* 2020; 111(5): 173-174.
8. Burmistrov E.R., Avakyants L.P. Piezoelectric relaxation of two-dimensional electronic gas in heterostructures with quantum holes of InGaN/GaN. *Russian Physics Journal* 2021; 64(6): 9-16.
9. Landau L.D., Lifshits E.M. Kvantovaya mekhanika. Nerelyativistskaya teoriya. M.: FIZMATLIT; 1976. 312 p. (In Russian)

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В.Н. Варюхин<sup>1)</sup>, В.В. Малащенко<sup>1), 2)</sup>, Т.И. Малащенко<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Донецкий физико-технический институт им. О.О. Галкина,  
ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, malashenko@fti.dn.ua

<sup>2)</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, 83001 Донецк

<sup>3)</sup>Донецкий национальный технический университет, ул. Артема 58, 83001 Донецк

В работе решена задача о движении ансамбля краевых дислокаций в состаренном бинарном сплаве под действием мощного лазерного излучения. Исследуемый механизм диссипации заключается в переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний. Сила динамического торможения дислокации структурными дефектами, определяющая предел текучести и другие механические свойства материала, зависит не только от их концентрации, но и от спектра колебаний дислокации, в первую очередь, от наличия в нем щели. При мощном лазерном облучении главный вклад в формирование щели вносит междислокационное взаимодействие. Получена аналитическая зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций. Показано, что такая зависимость при определенных условиях становится немонотонной и может иметь максимум.

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

## INFLUENCE OF DISLOCATION DENSITY ON THE DYNAMIC YIELD STRESS OF ALLOYS UNDER LASER IRRADIATION

V.N. Varyukhin<sup>1)</sup>, V.V. Malashenko<sup>1), 2)</sup>, T.I. Malashenko<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering,  
72 R. Luxemburg Str., 283114 Donetsk, malashenko@donft.ru

<sup>2)</sup>Donetsk National University, 283001 Donetsk

<sup>3)</sup>Donetsk National Technical University, 283001 Donetsk

The motion of dislocation ensemble in a binary alloy under irradiation with high-power laser pulses is theoretically analyzed. Dislocations make over-barrier sliding with such irradiation. This is a dynamic mode of dislocation movement. Dislocations overcome 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 transverse vibrations in the slip plane. 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. Under high-power laser irradiation, the main contribution to the formation of the gap is made by interdislocation interaction. An analytical dependence of the dynamic yield stress of a binary alloy on the dislocation density is obtained. Typically, the dynamic yield stress increases with increasing dislocation density. This dependence is described by the Taylor ratio. But at high strain rate deformation of aged binary alloys, this ratio can be violated. It is shown that such dependence under certain conditions becomes nonmonotonic and can have a maximum. The position of the maximum is determined by the dislocation density, at which the interdislocation interaction becomes dominant during the formation of a gap in the vibrational spectrum.

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

### Введение

При увеличении плотности дислокаций происходит упрочнение деформируемого материала, которое весьма удовлетворительно может быть описано соотношением Тейлора, согласно которому прочность

растет пропорционально квадратному корню из дислокационной плотности. Соотношение Тейлора является довольно универсальным. Оно выполняется как при квазистатическом деформировании функциональных материалов, так и при высо-

коскоростной деформации. Однако, как показано в настоящей работе, в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов, реализуемой в условиях мощного лазерного облучения, возможно нарушение соотношения Тейлора. В этом случае на формирование механических свойств кристаллов большое влияние оказывают динамические эффекты, которые для широкого круга задач дислокационной динамики могут быть проанализированы в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов [1-4].

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

### Результаты и их обсуждение

Проанализируем движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций в положительном направлении оси  $OX$  с постоянной скоростью  $v$  в состаренном бинарном сплаве, содержащем хаотически распределенные зоны Гинье-Престона и атомы второго компонента. Линии дислокаций параллельны оси  $OZ$ , их векторы Бюргерса имеют координаты  $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$ . Ансамбль совершает скольжение в плоскости  $XOZ$ . Положение  $k$ -ой дислокации определяется функцией

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

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

Зоны Гинье-Престона будем считать одинаковыми, имеющими радиус  $R$  и распределенными случайным образом в плоскостях параллельных плоскости скольжения дислокации  $XOZ$  с объемной концентрацией  $n_G$ .

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

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X_k}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X_k}{\partial z^2} \right\} = F_k$$

$$F_k = b \left[ \sigma_0 + \sigma_{xy}^d + \sigma_{xy}^G + \sigma_{xy}^{dis} \right] - Bv, \quad (2)$$

где  $\sigma_{xy}^d$ ,  $\sigma_{xy}^G$ ,  $\sigma_{xy}^{dis}$  – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии  $k$ -ой дислокации соответственно точечными дефектами, зонами Гинье-Престона и другими дислокациями ансамбля;  $m$  – масса единицы длины дислокации,  $c$  – скорость звука в кристалле,  $B$  – фоннная константа демпфирования.

Вклад каждого типа структурных дефектов в величину предела текучести можно вычислить по формуле:

$$\tau = \beta n \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)) \quad (3)$$

Здесь  $\omega(q_z)$  – спектр дислокационных колебаний,  $\sigma_{xy}$  – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, созданных дефектами данного типа,  $n$  – объемная концентрация этих дефектов.

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

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

Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания в яме, которая перемещается по кристаллу вместе с ней. При воздействии лазерных импульсов плотность дислокаций достигает значений  $10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . При этом именно коллективное взаимодействие дислокаций вносит главный вклад в формирование спектральной щели:

$$\Delta = \Delta_{dis} = c \sqrt{\frac{2\pi^3 \rho}{3(1-\gamma) \ln \frac{L}{b}}}, \quad (5)$$

где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона,  $\mu$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность дислокаций,  $L$  – величина порядка длины дислокации. Выполняя необходимые вычисления, получим аналитическое выражение зависимости динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций:

$$\tau = \frac{D}{\sqrt{\rho + \rho_0}} + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (6)$$

Здесь  $D$  – константа, зависящая от концентрации зон Гинье-Престона и упругих модулей сплава. Анализ полученного выражения показывает, что зависимость предела текучести состаренного бинарного сплава становится немонотонной функцией, имеющей максимум, положение которого определяется плотностью дислокаций, при которой дислокационное взаимодействие начинает вносить главный вклад в формирование спектральной щели. Именно наличие зон Гинье-Престона приводит к нарушению соотношения Тейлора в состаренных сплавах.

### Заключение

Выполним численные оценки. Для типичных значений  $n_G = 2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ,  $\chi = 10^{-1}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$  получим, что вклад зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести составляет  $10^8 \text{ Па}$ , т.е. наличие таких структурных дефектов повышает предел текучести на десятки процентов.

Таким образом, наличие зон Гинье-Престона оказывает существенное влияние как на величину динамического предела текучести сплава, так и на его зависимость от плотности дислокаций в условиях лазерного облучения.

### Библиографические ссылки/ References

1. Malashenko V.V. Dependence of Dynamic Yield Stress of Binary Alloys on the Dislocation Density under High-Energy Impacts. *Physics of the Solid State*. 2020; 62(10): 1886-1888.
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. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawrelak 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.
6. 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.
7. Batani D., Stabile D., Ravasio A. Ablation pressure scaling at short laser wavelength. *Phys. Rev. E*. 2003; 68(6): 067403-067406.



## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЛАЗЕРНОЙ МИШЕНИ И ПОДЛОЖКИ В ЛАЗЕРНОПЛАЗМЕННОМ ИСТОЧНИКЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИОННЫХ ПОТОКОВ В РЕЖИМЕ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ

В.К. Гончаров<sup>1)</sup>, А.А. Горбачевич<sup>2)</sup>, М.В. Пузырев<sup>1)</sup>, В.Ю. Ступакевич<sup>3)</sup>, Н.И. Шульган<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,  
v.k.goncharov.39@gmail.com, puzyrev@bsu.by  
<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, nikita.shulgan@gmail.com  
<sup>3)</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, tv\_sad@grsu.by

В работе изучено влияние материала мишени на физические процессы в лазерноплазменном источнике, который используется для нанесения наноструктур. Показано влияние материала подложки при взаимодействии ионного потока с ее поверхностью. Для плавной регулировки параметров наносимых частиц на подложку между лазерной мишенью и подложкой расположена сетка, на которую по отношению к лазерной мишени подается отрицательный потенциал. В результате после сетки формируется поток частиц, состоящий преимущественно из ионов, энергией которых можно надежно и плавно управлять, подавая на сетку по отношению к подложке положительный потенциал.

**Ключевые слова:** лазерная плазма; ионные пучки; ионная эмиссия.

## INFLUENCE OF THE MATERIAL OF A LASER TARGET AND A SUBSTRATE IN A LASER PLASMA SOURCE ON THE FORMATION OF ION FLOWS IN THE SECONDARY EMISSION REGIME

V.K. Goncharov<sup>1)</sup>, A.A. Gorbachevich<sup>2)</sup>, M.V. Puzyrev<sup>1)</sup>, N.I. Shulhan<sup>2)</sup>, V.Yu. Stupakevich<sup>3)</sup>  
<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, v.k.goncharov.39@gmail.com, puzyrev@bsu.by  
<sup>2)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, nikita.shulgan@gmail.com  
<sup>3)</sup>Yanka Kupala State University of Grodno,  
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, tv\_sad@grsu.by

In this work, we studied the influence of the target material on physical processes in a laser-plasma source. This source is used for deposition of nanostructures. The influence of the substrate material in the interaction of the ion flux with its surface is shown. A grid is located between the laser target and the substrate for smooth adjustment of the parameters of the particles deposited on the substrate. A negative potential is applied to the grid with respect to the laser target. As a result, after the grid, a flux of particles is formed, consisting mainly of ions. We smoothly and reliably can control the ions energy by applying a positive potential to the grid with respect to the substrate.

**Keywords:** laser plasma; ion beams; ion emission.

### Введение

Метод лазерно-плазменного нанесения нанопокровов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими. Это, прежде всего, возможность получения плазмы из любого вещества в любом агрегатном состоянии и стерильность.

Однако при этом есть у этого метода

недостатки. Это достаточно сложные устройства плавной регулировки параметров нанесения нанопленок при автоматизации режимов.

С целью устранения этого в [1] было предложено получать из лазерной плазмы поток ионов, и плавно регулировать энергию ионов и плотность ионного потока с

помощью плавного изменения потенциала электрического поля. Электрическая схема таких экспериментов представлена на рис. 1.

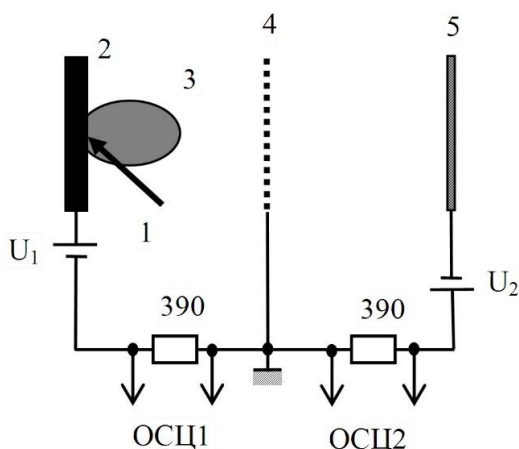


Рис. 1. Электрическая схема эксперимента: 1 – лазерное излучение; 2 – лазерная мишень; 3 – эрозионный плазменный факел; 4 – сетка; 5 – подложка; ОСЦ 1, ОСЦ 2 – сигналы, снимаемые на первый и второй канал осциллографа с сопротивлений нагрузки 390 Ом;  $U_1$  и  $U_2$  – независимые источники питания

Fig. 1. Electrical scheme of the experiment: 1 – laser radiation; 2 – laser target; 3 – erosive plasma plume; 4 – grid; 5 – substrate; OSC 1, OSC 2 – signals taken on the first and second channels of the oscilloscope with resistances of 390 Ohms;  $U_1$  and  $U_2$  – independent power sources

### Экспериментальное оборудование

Воздействие на мишень производилось излучением лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> LS-2137 фирмы Lotis – ТП. Измерения производились с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B. Воздействие излучения лазера производилось при различных плотностях мощности. При этом на промежутке мишень – сетка и сетка – подложка подавались различные потенциалы  $U_1$  и  $U_2$ . Так как в этих экспериментах присутствуют два источника питания, то важно, в какой точке производить заземление. Предварительно были проведены эксперименты с заземлением лазерной мишени и подложки. Оказалось, что в этих случаях источники питания через внутреннее сопротивление участков мишень – сетка и сетка – подложка влияют друг на друга. И только схема (рис. 1) с заземленной сеткой поз-

воляет источникам питания  $U_1$  и  $U_2$  быть независимыми при любых режимах экспериментов.

### Результаты и их обсуждение

Чтобы выяснить влияние материала подложки на форму импульса тока в промежутке сетка-подложка в наших экспериментах были взяты материалы подложек, наиболее часто используемые для исследования на электронном микроскопе и отличающиеся по проводимости и по атомному весу.

Для исследования режима травления подложки (вторичной ионной эмиссии) были поставлены эксперименты с потоками различных ионов (Al, Ag, Cu) на подложки из различных материалов (КДБ03, КЭФ20, X18Н10Т) с постоянными потенциалами в промежутках мишень-сетка (20 В) и сетка-подложка (50 В). Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, во всех случаях наблюдается короткий пик на импульсе тока в промежутке сетка-подложка за счет обратного тока электронов, компенсирующих заряд имплантированных в приповерхностную область подложки ионов с помощью источника  $U_2$ .

Кроме того, результаты этих экспериментов (рис. 2) показывают, что значения тока в промежутке сетка-подложка зависят как от материала лазерной мишени, так и от материала подложки.

Из-за того, что у материалов мишени различный коэффициент поглощения на длине волны лазерного излучения (1.06 мкм) в промежутке мишень-сетка формируется плазма с различными параметрами (температура, давление, концентрация заряженных частиц, длительность существования).

Из используемых в экспериментах материалов минимальным коэффициентом поглощения обладает медь, у серебра коэффициент поглощения несколько выше, а максимальный коэффициент поглощения имеет алюминий. Этим и объясняется разница в величинах тока и длительности

импульса в промежутке сетка-подложка.

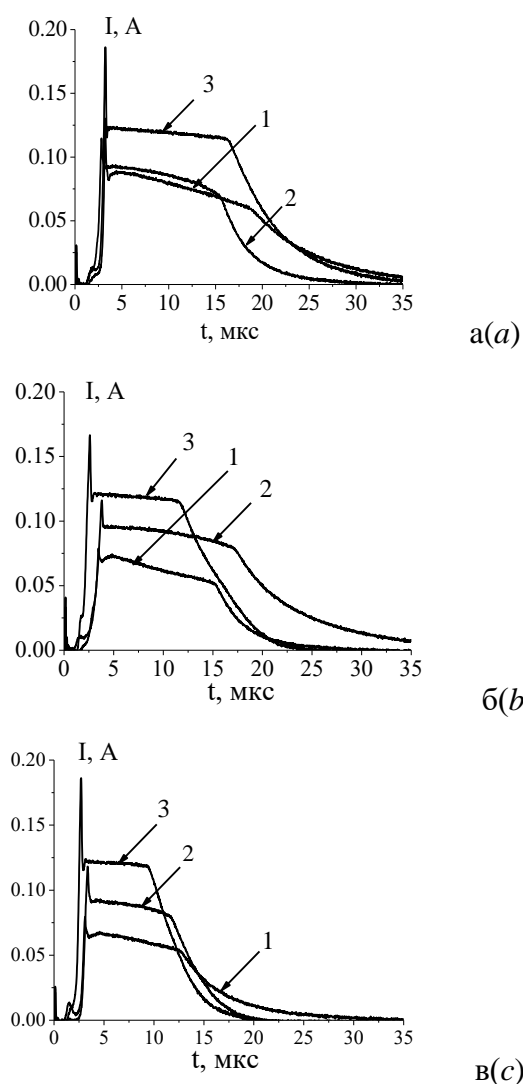


Рис. 2. Ток на подложке при воздействии лазерного излучения плотностью мощности  $1,8 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> мишень-сетка 20 В, и сетка-подложка 50 В: а – Al, б – Ag, в – Cu, а также с различными материалами подложки: 1 – КДБ 03, 2 – КЭФ-20, 3 – Х18Н10Т  
 Fig.1. Current on the at acting laser radiation with a power density of  $1,8 \cdot 10^9$  W/cm<sup>2</sup> on various targets with constant potentials in the intervals target-grid 20 V and grid-substrate 50 V: а – Al, б – Ag, в – Cu, as well as with various substrate materials: 1 – KDB 03, 2 – KEF 20, 3 – 08N18N10T

Как видно из рис. 2а, количественное значение тока в промежутке сетка – подложка зависят от материала подложки. Наименьшая амплитуда импульса тока наблюдается у подложки из кремния КДБ 03. В этом случае первичные ионы алюминия более эффективно выбивают из поверхности подложки ионы бора, и вто-

ричный ток ионов максимально компенсирует ток первичных ионов. Поэтому амплитуда импульса в промежутке минимальна. Для подложки из кремния КЭФ20 из-за уменьшения соотношения атомных масс алюминия и фосфора по сравнению с соотношением атомов алюминия и бора происходит уменьшение тока вторичной эмиссии. Вследствие этого увеличивается разница между первичным и вторичным током ионов, а импульс общего тока в промежутке сетка-подложка увеличивается (рис. 2а, кривая 1 и 2).

При использовании подложки, изготовленной из нержавеющей стали Х18Н10Т, этот эффект усиливается, так как атомный вес хрома, который является наиболее легким по атомному весу элементом сплава Х18Н10Т больше, чем атомный вес алюминия. Вторичная эмиссия в этом случае еще меньше. Вследствие этого импульс общего тока в промежутке сетка-подложка существенно увеличивает свое значение (рис. 2а, кривая 3).

В случае применения серебряной мишени из-за большей массы первичных ионов серебра вторичная эмиссия с поверхности подложек увеличивается, уменьшая при этом величину общего тока в цепи сетка-подложка (рис. 2б).

Качественно картина повторяется и в экспериментах с медной мишенью. Однако значения токов в этом случае определяются не только соотношением атомных масс первичных и вторичных ионов, но и существенным влиянием коэффициента поглощения лазерного излучения материалом медной мишени.

Из всех рассматриваемых материалов лазерной мишени в настоящей работе медь на длине волны лазерного излучения (1.06 мкм) обладает минимальным коэффициентом поглощения. Поэтому эффективность взаимодействия лазерного излучения с медной мишенью существенно ниже, чем с алюминиевой и серебряной мишенями. Так как форма лазерного импульса представляет собой ассиметрич-

ный колокол, то в этом случае и время плазмообразования уменьшается, и понижаются параметры плазмы (температура, концентрация заряженных частиц). За счет этого количественные значения импульса тока в промежутке сетка-подложка ниже, чем при использовании серебряной мишени, а также уменьшается длительность импульса.

### Заключение

Таким образом, для лазерно-плазменного источника напыления нанопокровов на основе экспериментального изучения явлений в промежутке сетка – подложка для различных материалов мишени и подложки объяснены процессы, происходящие при управлении электрическим полем лазерной плазмы в вакууме.

Показано, что при травлении ионными потоками поверхности подложки появление короткого пика тока перед началом вторичной ионной эмиссии практически не сказывается на переносе массы материала мишени и подложки, так как он формируется за счет обратного тока электронов, компенсирующего положительный заряд ионов, имплантированных в поверхность подложки.

### Библиографические ссылки

1. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок. *Журнал Белорусского государственного университета, Физика*. 2017; (3): 79-87.

### References

1. Goncharov, V.K., Puzyrev M.V., Stupakevich V.Yu. Fizicheskie protsessy v lazernom istochnike ionov alyuminiya s upravlyаемой энергией dlya naneseniya nanoplenok [Regimes of substrates processing and deposition nanofilms using the laser-plasma method]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta, Fizika* 2017; (3): 79-87. (In Russian).

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПУТЕМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, Л.А. Калинин, Я.А. Ковалева,  
В.М. Макаренко, В.Ю. Шумская, Е.М. Толстопятов

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
ул. Кирова 32А, 246050 Гомель, Беларусь, yara.kov@tut.by, viktoria-shumsk@mail.ru*

Проведена оценка физических характеристик лазерной абляции политетрафторэтилена в вакууме (средняя скорость потери массы, инкубационный период начала роста волокон, распределения частиц фторопласта по размерам и скоростям, скорость газа на срезе кратера, сила давления потока газа на подложку), а также параметры получаемых при этом пористых слоев (пористость, средний размер пор, удельная поверхность) при использовании CO<sub>2</sub>-лазеров с непрерывным излучением с разной мощностью и плотностью мощности. Приведены опыт создания и применения волокнисто-пористого фторопласта «Грифтекс» в фильтрах для очистки газов, включая природный газ, синтез-газ, конденсат из углеводородов и сильных кислот, а также изделиях медицинского назначения.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен; лазерная абляция; температура; частицы; пористый слой; «Грифтекс».

## FORMATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE POROUS LAYERS BY LASER ABLATION

Petr Grakovich, Leonid Ivanov, Leonid Kalinin, Yaraslava Kavaliova,  
Vladimir Makarenko, Victoria Shumskaya, Evgeny Tolstopyatov

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,  
32A Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, yara.kov@tut.by, viktoria-shumsk@mail.ru*

The physical characteristics of laser ablation of polytetrafluoroethylene in vacuum (the average mass loss rate, the incubation period of the beginning of fiber growth, the size and velocity distribution of the fluoroplast particles, the gas velocity at the edge of the crater, the pressure force of the gas flow on the substrate), as well as the parameters of the resulting porous layers (porosity, average pore size, specific surface area) when using CO<sub>2</sub> lasers with continuous radiation with different power and power density are evaluated. The article presents the experience of creating and using the fiber-porous fluoroplast "Griftek" in filters for cleaning gases, including natural gas, synthesis gas, condensate from carbon monoxide and strong acids, as well as medical products.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene; laserablation; temperature; porous layer; Griftek.

### Введение

Обнаруженный ранее эффект аномально быстрого разложения политетрафторэтилена (ПТФЭ, Фторопласт-4, тефлон) под действием непрерывного излучения CO<sub>2</sub>-лазера (длина волны 10.6 мкм) с выделением волокнистых частиц позволил создать новую технологию переработки ПТФЭ в уникальные пористые материалы [1]

Цель работы – определить интенсивность абляции, выход частиц, распределение их по скоростям и размерам, а также основные параметры получаемых пористых слоев: общая пористость, размер пор

(динамический).

### Материалы и методы исследования

Абляция ПТФЭ марки Фторопласт-4 ГОСТ 10007 проводилась в вакуумных установках, предварительно откачанных до 0.01 Па. Средняя интенсивность излучения лазера составляла 50-500 Вт/см<sup>2</sup>. Для изучения интенсивности абляции использована оригинальная методика с образца ПТФЭ с размещением на весах в вакуумной камере (рис. 1). Образец облучался сверху и весы одновременно регистрировали изменение массы образца и давление от выделяющейся из кратера

струи газа. Картины регистрации показаний датчика (рис. 3) получали путем модулирования лазерного излучения (5 с излучения, 5 с без излучения), из которой видно изменение процесса облучения.

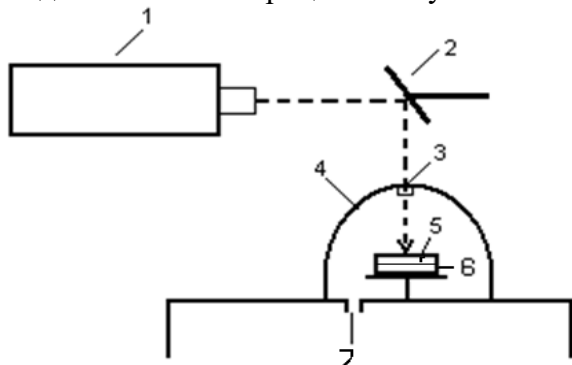


Рис. 1. Схема установки для лазерной абляции: 1 – CO<sub>2</sub>-лазер; 2 – плоское зеркало; 3 – окно из NaCl; 4 – вакуумная камера; 5 – облучаемая мишень; 6 – весы; 7 – откачка

Fig. 1. Diagram of the laser ablation unit: 1 – CO<sub>2</sub> laser; 2 – flat mirror; 3 – NaCl window; 4 – vacuum chamber; 5 – irradiated target; 6 – scales; 7 – pumping

Для определения скорости частиц на пути газокapельного потока продуктов абляции устанавливались два быстро вращающиеся на общей оси диска (рис. 2), передний из которых имел отверстие. Пролетевшие через отверстие частицы осаждались на заднем диске, где, в последствии, фотографировались с использованием оптического микроскопа и фотокамеры.

Для исследования волокнисто-пористого материала использовали растворый электронный микроскоп VEGA II LSH («Tescan/Чехия»).

Распределение пор по размерам изучали с помощью газо-жидкостного порометра Porelux™ 500, работающего по принципу вытеснения газо-жидкостной фазы. В качестве смачивающей жидкости используется Porefil™ с поверхностным натяжением 16 дин/см.

## Результаты и их обсуждение

При облучении ПТФЭ излучением CO<sub>2</sub>-лазера средней интенсивностью 50-80 Вт/см<sup>2</sup> в вакууме процесс разложения начинается не сразу (рис.3). На первом,

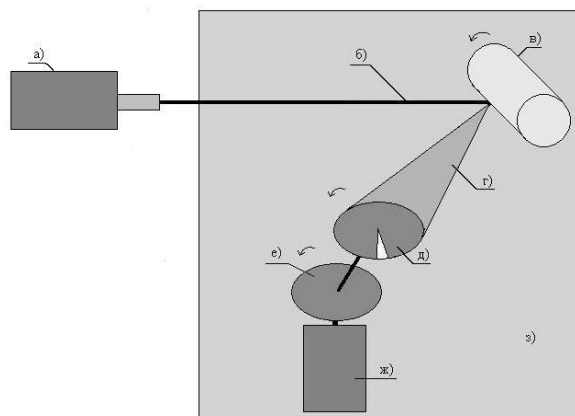


Рис. 2. Схема эксперимента: а) лазер; б) луч; в) мишень ПТФЭ; г) поток частиц ПТФЭ; д) диск с отверстием; е) диск с осажденными частицами; ж) электродвигатель; з) вакуумная камера

Fig. 2. Experimental scheme: a) laser; b) laser radiation; c) PTFE target; d) the flow of PTFE particles; e) disk with a hole; e) disk with deposited PTFE particles; g) disk motor; h) vacuum chamber

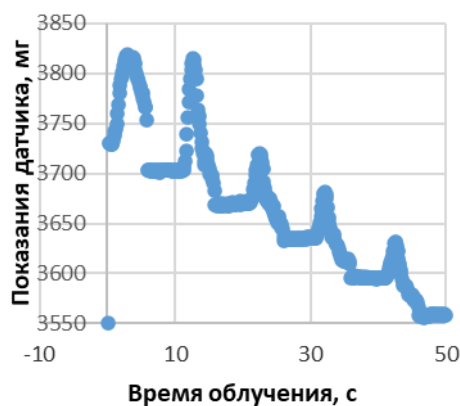


Рис. 3. Показания датчика при облучении ПТФЭ модулированным излучением (5 с облучение и 5 с пауза) CO<sub>2</sub>-лазера с мощностью 30-40 Вт

Fig. 3. Sensor readings during PTFE irradiation with modulated radiation (5 s irradiation and 5 s pause) of CO<sub>2</sub> laser with a power of 30-40 W

инкубационном этапе, продолжающемся несколько секунд, происходит разогрев поверхностного слоя полимера до температуры около 800K [2].

Далее начинается деполимеризация ПТФЭ с выделением мономера тетрафторэтилена. Часть полимера, находящегося в вязко-текучем состоянии, выбрасывается из кратера в виде волокон, похожих на вату (рис. 4) и формирующей характерную корону.





Рис. 4. Образование «короны» из волокон ПТФЭ при воздействии на блок излучения лазера мощностью 30-40 Вт

Fig. 4. Formation of a "crown" from PTFE fibers when exposed to a laser beam with a power of 30-40 W

При мощности лазерного излучения 30-40 Вт скорость абляции составляет 8-11 мг/с, а развиваемая газовым потоком сила превышает 60-100 мН. Хорошо видимое на рис. 3 уменьшение пиков связано с образованием углубленного кратера и снижением интенсивности излучения из-за роста площади кратера.

При увеличении средней интенсивности излучения до 300-500 Вт/см<sup>2</sup> инкубационный период практически исчезает, а скорость абляции при использовании лазера мощностью 100-120 Вт увеличивается до 25-30 мг/с. Существенно изменяется процесс абляции - мощный поток мономера выносит часть полимера из кратера, образуя газокапельный поток из частиц разного размера. Доля частиц ПТФЭ при лазерной абляции достигает 35%.

На рис. 5 показана фотография части заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц, на которой хорошо видно наличие частиц двух типов: крупных, размером в несколько сот мкм, представляющих собой преимущественно вытянутые тяжи расплава, и мелких, размером в несколько мкм и более округлой формы.

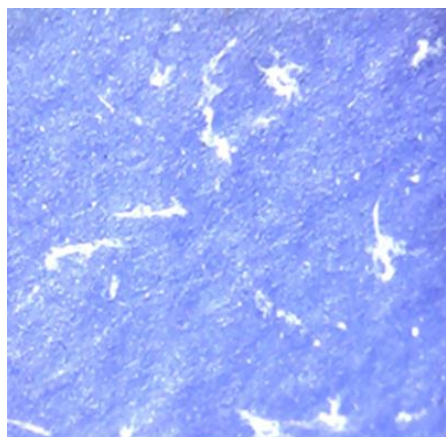


Рис. 5. Фотография осажденных частиц (3х3 мм)  
Fig. 5. Photo of deposited particles (3x3 mm)

Образование вытянутых частиц возможно только при растягивании еще связанных со слоем полимера частиц газовым потоком.

На рис. 6 показана типичная фотография заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц. Видно, что основная масса частиц имеет скорость 20-80 м/с, однако существует большое количество мелких частиц, летящих со скоростью 160-300 м/с и более. Очевидно, что скорость газа, исходящего из кратера, превышает скорость полета частиц и превышает скорость звука в воздухе.

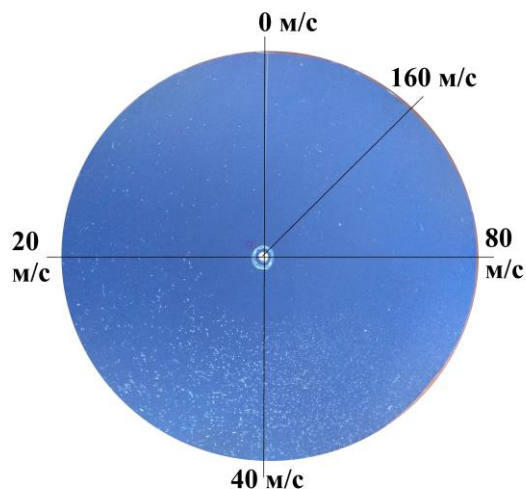


Рис. 6. Фотография диска с осажденными частицами  
Fig. 6. Photo of a disk with deposited particles

Это хорошо коррелирует с оценкой скорости потока 20 мг/с тетрафторэтилена при давлении 100 Па и температуре 800 К,

выходящего из кратера площадью  $10 \text{ мм}^2$  –  $800 \text{ м/с}$ .

Образующиеся в ходе лазерной абляции частицы могут быть осаждены на подложку, обладающую достаточной термостойкостью. Таким образом формируется пористый слой, похожий на войлок или фетр (рис. 7а, б). Хорошо видно, что материал состоит из волоконподобных образований микронных и субмикронных размеров, причем многие из них представляют собой пленки, а часть материала вспенена.

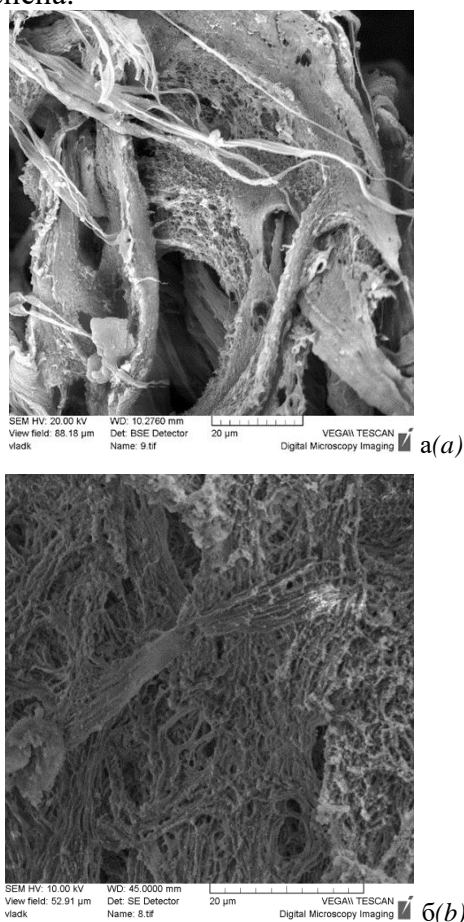


Рис. 7. РЭМ изображение образца ПТФЭ после лазерной абляции: а – образец 1; б – образец 2  
Fig. 7. SEM image of PTFE sample after laser ablation: a – sample 1; b – sample 2

При толщине слоя материала в 2-3 мм он имеет общую пористость около 85%. Удельная площадь поверхности достигает  $3-8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для полимерных материалов это очень большая величина, особенно учитывая высокую плотность ПТФЭ ( $2.13-2.20 \text{ г/см}^3$  против, например,  $0.92-0.93$  у

полипропилена). Так, у полипропиленовых волокон диаметром около  $20 \text{ мкм}$  она составляет порядка  $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Волокнистый материал из цилиндрических волокон из ПТФЭ с удельной площадью поверхности  $3-8 \text{ м}^2/\text{г}$  должен иметь диаметр волокон  $0.2-0.3 \text{ мкм}$ .

Полученный методом лазерной абляции ПТФЭ волокнисто-пористый материал толщиной 2-3 мм имеет средний размер пор около  $20 \text{ мкм}$  (рис. 8), диаметр максимальной поры около  $100 \text{ мкм}$ , а наименьшей – около  $13 \text{ мкм}$ . Он обладает высокой гидрофобностью – угол смачивания водой составляет  $142-145^\circ$ , за счет «эффекта лотоса» [3]. Волокнисто-пористый фторопластовый материал, получаемый методом лазерной абляции, сохраняет практически все свойства исходного полимера, включая уникальную химическую стойкость, широкий ( $-150$ )-( $+250$ )  $^\circ\text{C}$  диапазон рабочих температур, высокие диэлектрические характеристики.

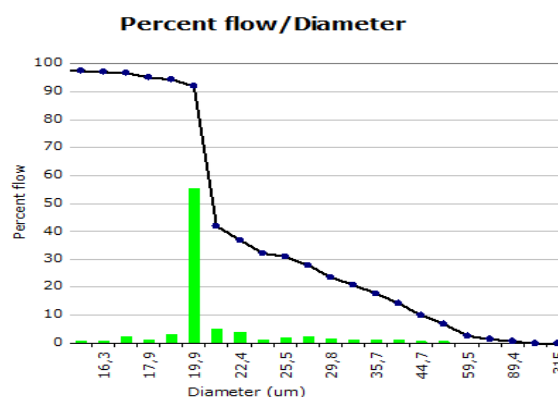


Рис. 8. Распределение пор по размерам в волокнисто-пористом материале, полученном методом лазерной абляции ПТФЭ  
Fig. 8. Pore size distribution in fiber-porous material obtained by laser ablation of PTFE

## Применение

Благодаря высокой пористости и развитой поверхности волокнисто-пористый материал, получаемый лазерной абляцией ПТФЭ (торговая марка «Грифтекс»), широко используется для изготовления высокоэффективных фильтров серии «Гриф». Они предназначены для сепарации аэрозолей из полярных и неполярных



жидкостей в различных газах. Установки «Гриф-Алмаз» и «Гриф-Бриллиант» более 20 лет используются на Смоленском и Гомельском заводах «Кристалл» для промывки алмазных заготовок и бриллиантов в кипящих кислотах. Фильтры «Гриф» используются для очистки синтез-газа на НПЗ в Мозыре, Кременчуге и Баку. Большое количество фильтров с рабочим слоем из «Грифтекс» поставлено на предприятии ОАО «Газпром», ПО «Беларусь-нефть» (г. Речица) очищается на фильтрах «Гриф-Р». Фильтры «Гриф» используются для очистки топливного газа в газотурбинных двигателях ТЭС и автомобильных газовых заправочных станциях. Перспективно применение материала «Грифтекс» в медицине: в качестве хирургического имплантата, например, для пластики мягких тканей [4], сорбционно-дренажных устройствах и обтюляторах кишечника.

### Заключение

Лазерная абляция ПТФЭ является интересным объектом для изучения и позволяет разработать новую технологию переработки фторопласта-4, продуктом которой являются материалы с уникальными свойствами, которые имеют широкие перспективы промышленного использования.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках проектов БРФФИ №Т21КОВИД-023 и ГПНИ 4.4.2 НИР 3.

### Библиографические ссылки

1. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Пантелеев П.В. От идеи к наукоемкому товару. *Вестник Белнефтехима* 2011; (12): 52 - 57
2. Гракович П. Н., Иванов Л. Ф., Калинин Л. А., Рябенко И. Л., Толстомятов Е. М., Красовский А. М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. *Российский химический журнал (журнал российского химического общества имени Менделеева)* 2008; (3): 97-105
3. Бойнович Л.Б., Бузник В.М., Гракович П.Н., Грязнов В.И., Пашинин А.С., Юрков Г.Ю. Создание и модифицирование супергидрофобных материалов на основе волокнистого политетрафторэтилена. *Доклады Академии наук* 2015; 462(4): 431
4. Кудло В.В., Жук И.Г., Цыдик И.С, Гракович П.Н. Белорусские фторполимеры для реконструкционной и пластической хирургии. Гродно, 2019. 187 с.

### References

1. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Panteleev P.V. Ot idei k naukoemkomu tovaru. *Vestnik Belneftshima* 2011; (12): 52-57. (In Russian).
2. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A., Rjabchenko I.L., Tolstopjatov E.M., Krasovskij A.M. Lazernaja abljacija politetraftorjetilena. *Rossiiskij himicheskij zhurnal (zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva imeni Mendeleeva)* 2008; (3): 97-105. (In Russian).
3. Bojnovich L.B., Buznik V.M., Grakovich P.N., Grjaznov V.I., Pashinin A.S., Jurkov G.Ju. Sozdanie i modifizirovanie supergidrofobnyh materialov na osnove voloknistogo politetraftorjetilena. *Doklady Akademii nauk* 2015; 462 (4): 431 (In Russian).
4. Kudlo V.V., Zhuk I.G., Cydik I.S, Grakovich P.N. Belorusskie ftorpolimery dlja rekonstrukci-onnoj i plasticheskoy hirurgii. Grodno, 2019. 187 p. (In Russian).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 1053 нм

В.Г. Дю<sup>1)</sup>, С.М. Шандаров<sup>1)</sup>, М.Г. Кистенева<sup>1)</sup>, С.В. Смирнов<sup>1)</sup>, Ю.Ф. Каргин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия

<sup>2)</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
valeriya.dyu@gmail.com, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru,  
serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и их изменений, наблюдаемых при воздействии импульсного лазерного излучения с длиной волны 1053 нм и непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Показано, что облучение импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм и частотой следования импульсов 0.1-10 кГц приводит к уменьшению оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  во всем исследованном диапазоне длин волн 500-850 нм. Для рассматриваемых частот импульсного излучения с одной и той же дозой облучения величина наведенных изменений в кристалле одинакова. Воздействие на кристалл непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к увеличению оптического поглощения и к одному и тому же состоянию при его достаточной длительности. 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:** силикат висмута; оптическое поглощение; спектральная зависимость; лазерное излучение.

## STUDY OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA IN A $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ CRYSTAL EXPOSED TO PULSED IR RADIATION WITH A WAVELENGTH OF 1053 nm

Valeria Dy<sup>1)</sup>, Stanislav Shandarov<sup>1)</sup>, Marina Kisteneva<sup>1)</sup>, Serafim Smirnov<sup>1)</sup>, Yuri Kargin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>State University of Control System and Radioelectronics,  
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia

<sup>2)</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, 119991 Moscow, Russia  
valeriya.dyu@gmail.com, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru,  
serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

The results of experimental studies of the spectral dependences of optical absorption in a  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystal and their changes observed upon exposure to pulsed laser radiation with a wavelength of 1053 nm and continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm are presented. It is shown that crystal irradiation with wavelength of 1053 nm and pulse repetition rate of 0.1-10 kHz leads to decrease in the absorption coefficient in the spectral range 500-850 nm. The magnitude of the induced changes in the optical absorption is the same for the considered frequencies of pulsed radiation with the same exposure. Crystal illumination with continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm leads both to an increase of optical absorption and to the just one crystal state for sufficient duration of one. The time dependence of changes in the optical absorption coefficients is satisfactorily described by sum of three exponentials with characteristic times of  $3 \cdot 10^2$ ,  $6 \cdot 10^3$ , and  $3.36 \cdot 10^4$  s for all pulse repetition rate. The difference in spectrum dependences of changes in the optical absorption coefficients demonstrate a resonance nature of absorption, which is 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 having the maxima at quantum energies equal to 1.51, 1.63,

1.77, and 2.42 eV. For the transitions of electrons to the conduction band four deep donor centers were taken into account with average ionization energies of 1.17; 1.60; 1.94 and 2.70 eV. Calculations show that decrease in the absorption in the range from 500 nm to 850 nm in the  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystal caused by pulsed IR irradiation may be associated with decrease in the contributions of all intracenter transitions to it and with a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.17 eV. In addition, an increase of the electron filling of donor centers with an ionization energy of 1.60 and 2.70 eV takes place.

**Keywords:** bismuth silicon oxide; optical absorption; spectral dependence; laser radiation.

## Введение

Использование кристаллов со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ) в качестве светочувствительной среды в устройствах динамической голографии обусловлено их фоторефрактивными и фоточувствительными свойствами [1, 2]. При этом необходимо принимать во внимание наличие у них фотохромных свойств, связанных с дефектными центрами, энергетические уровни которых локализованы в запрещенной зоне [3]. Эти центры обуславливают перераспределение носителей заряда под действием различных внешних воздействий, таких как температурный отжиг или оптическая засветка [4 – 6]. Кроме того, в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  обнаружен вклад в оптическое поглощение, зависящий от длины волны излучения, используемой для их предварительной экспозиции, и исчезающий при отжиге в воздушной атмосфере при температурах 230-375 °С, обусловленный внутрицентровыми переходами [2]. 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. Диапазон длин волн лазерного излучения, которое чаще всего используется для исследования фоторефрактивных эффектов в силленитах, простирается от 442 нм до 1064 нм и может быть отнесен к области примесного поглощения [7]. Облучение кристаллов лазерным излучением из этого диапазона приводит к устойчивым изменениям в спектрах оптического поглощения [2, 6, 7].

В настоящей работе представлены ре-

зультаты экспериментальных исследований по влиянию лазерных импульсов с длиной волны 1053 нм с частотой следования в диапазоне 0.1-10 кГц на оптическое поглощение в кристалле силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . 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 [7].

## Методика эксперимента и результаты

В экспериментах исследовался нелегированный монокристалл силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с толщиной  $d = 8$  мм, выращенный методом Чохральского. Его спектры пропускания регистрировались для исходного состояния кристалла и после каждой экспозиции с помощью спектрофотометра UV-2700 в диапазоне длин волн 500-850 нм. Исследуемый образец подвергался засветке лазерными импульсами с длиной волны 1053 нм. Длительность импульсов составляла 10 нс, частота следования варьировалась в диапазоне 0.1-10 кГц. Доза облучения для всех частот была одинаковой и составляла 1.02 кДж/см<sup>2</sup>. Все эксперименты проводились при комнатной температуре и в отсутствии внешнего освещения.

Получено, что хотя в исходном состоянии спектр оптического поглощения  $k(\lambda)$  исследуемого образца  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  изменялся от эксперимента к эксперименту, экспозиция светом с длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм в течение 5 мин, используемая на первом

этапе, каждый раз приводила его к неизменной форме. Доза облучения зеленым лазерным излучением составила 11.6 Дж/см<sup>2</sup>.

Экспериментальная спектральная зависимость оптического поглощения в кристалле Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, подвергнутого облучению непрерывным лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм, представлена кружками на рис. 1 (зависимость 1). Как видно из рисунка, облучение кристалла лазерными импульсами с частотой следования 10 кГц и дозой 1.02 кДж/см<sup>2</sup> приводит к уменьшению оптического поглощения во всем исследованном спектральном диапазоне (кривая 2). Наведенные изменения в оптическом поглощении сохранялись в течение более 3 суток в темновых условиях. Однако облучение кристалла непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм всегда возвращало исследуемый образец в одно и то же состояние.

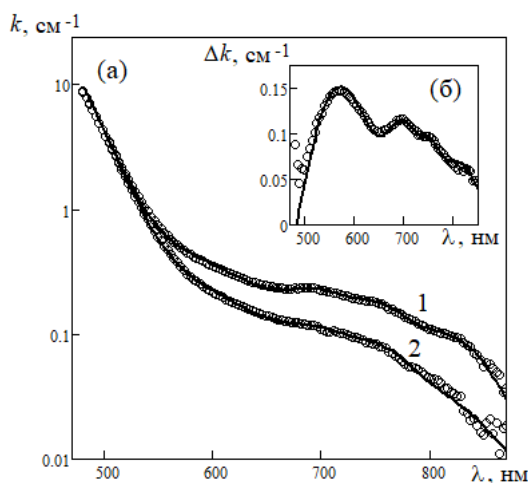


Рис. 1. Спектральные зависимости показателя оптического поглощения (а) и его изменений (б) в кристалле Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>: 1 – после облучения непрерывным излучением с  $\lambda_i = 532$  нм; 2 – после облучения лазерными импульсами с  $\lambda = 1053$  нм и с  $f = 10$  кГц. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 1. Optical absorption spectra and its changes in the Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystal: 1 – after laser irradiation with  $\lambda_i = 532$  nm, 2 – after pulse laser irradiation with  $\lambda = 1053$  nm and  $f = 10$  kHz. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

Зависимость наведенных изменений оптического поглощения, полученная путем вычитания данных для показателя поглощения кристалла после облучения импульсным излучением из аналогичных данных для кристалла после облучения зеленым светом, представлена на рис. 1б. Из рис. 1б видно, что наведенные изменения показателя поглощения носят резонансный характер с максимумами при длинах волн 567, 696, 750 и 826 нм. Максимальное изменение показателя поглощения наблюдается на длине волны 567 нм и составляет  $\Delta k = 0.14$  см<sup>-1</sup>. Для случая исследования влияния ИК облучения с меньшими частотами, 100 Гц и 1 кГц, время засветки рассчитывалось таким образом, чтобы доза облучения составляла 1.02 кДж/см<sup>2</sup>. Изменения в спектрах оптического поглощения для частот следования импульсов 100 Гц и 1 кГц наблюдаются такими же, что и для импульсной засветки с частотой повторения 10 кГц.

Из серии проведенных экспериментов также было получено, что наведенные изменения в кристалле растут с увеличением дозы облучения импульсной ИК засветкой. Облучение кристалла Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> в течение 360 мин не приводило к полному насыщению в спектрах оптического поглощения. На рис. 2 графически представлена эволюция наведенных изменений оптического поглощения в кристалле Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> после ИК-облучения в максимуме на длине волны 567 при засветке импульсами с частотой следования 10 кГц (кривая 1), 1 кГц (кривая 2), и 100 Гц (кривая 3). Как видно из рис. 2, фотоиндуцированное поглощение в кристалле Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> характеризуется участками быстрого и медленного роста. Временная зависимость изменений в поглощении удовлетворительно описывается суммой трех экспонент вида:

$$\Delta k(t) = \Delta k^{\text{st}}(f_i) \left[ 1 - a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - (1 - a_1 - a_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right]$$

со стационарными значениями  $\Delta k^{\text{st}}(10 \text{ кГц}) = 0.224 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta k^{\text{st}}(1 \text{ кГц}) = 0.204 \text{ см}^{-1}$ ,

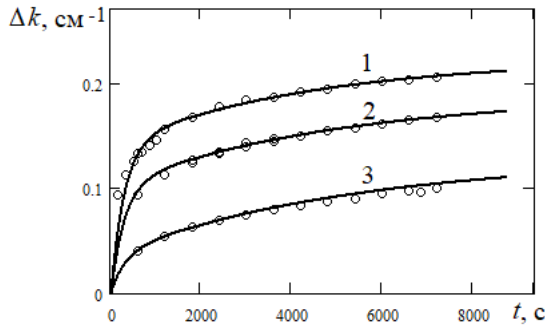


Рис. 2. Эволюция наведенных изменений оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  в максимуме на длине волны 567 нм для частот следования импульсов: 1 – 10 кГц, 2 – 1 кГц, 3 – 100 Гц. Кружки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – расчетные зависимости  
Fig. 2. Evolution of induced changes in the optical absorption coefficient of the  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystal at a maximum at wavelength of 567 nm for pulse repetition: 1 – 10 kHz, 2 – 1 kHz, 3 – 100 Hz. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

и  $\Delta k^{\text{st}}(100 \text{ Гц}) = 0.151 \text{ см}^{-1}$  для засветки импульсами с частотой следования 10 кГц, 1 кГц и 100 Гц, соответственно, и с одинаковыми постоянными времени  $\tau_1 = 3 \cdot 10^2 \text{ с}$ ,  $\tau_2 = 6 \cdot 10^3 \text{ с}$  и  $\tau_3 = 3,36 \cdot 10^4 \text{ с}$  для всех трех значений частоты следования импульсов.

### Анализ и обсуждение результатов

Анализ представленных на рис. 1а и 1б 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 [7].

Представленные на рис. 1а и 1б расчетные сплошные кривые, полученные в рамках модели [4], учитывают для исследуемого кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  четыре внутрицентровых перехода с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях кванта, равных 1.51, 1.63, 1.77 и 2.42 эВ. Для переходов электронов в зону проводимости были учтены четыре глубоких донорных центра со средними энергиями ионизации 1.17,

1.60, 1.94 и 2.70 эВ.

Расчеты показывают, что уменьшение поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  после облучения лазерными импульсами с длиной волны 1053 нм может быть связано с уменьшением вкладов в него всех внутрицентровых переходов и уменьшением заполнения электронами донорного центра с энергией ионизации 1.17 эВ. При этом наблюдается увеличение заполнения электронами для центров с энергией ионизации 1.60 и 1.94 эВ.

### Заключение

Таким образом, облучение импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм и частотой следования импульсов 0.1-10 кГц приводит к уменьшению оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  во всем исследованном диапазоне длин волн 500-850 нм. Для рассматриваемых частот импульсного излучения, при одной и той же дозе облучения величина наведенных изменений в кристалле одинакова. Отмечено, что с увеличением дозы облучения до  $11.5 \text{ кДж/см}^2$  величина наведенных изменений продолжает возрастать и не достигает состояния насыщения, когда спектр поглощения более не изменяется. Воздействие на кристалл непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к увеличению оптического поглощения и приводит к одному и тому же состоянию, при его достаточной продолжительности.

Наведенные изменения в спектре примесного оптического поглощения обнаруживают резонансный характер с четырьмя максимумами при  $\lambda = 567, 696, 750$  и  $826 \text{ нм}$ . Полученные экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения, относящиеся к области примесного поглощения, аппроксимировались и количественно сопоставлялись в рамках модели, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с четырех глубоких доноров, так и четырех внутрицентровых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках Госзадания на 2020 – 2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

### Библиографические ссылки

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб: Наука; 1992. 320 с.
2. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandaros S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. Photo- and Thermoinduced Changes of the Optical Absorption in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  Crystals. *Journal of Holography and Speckle* 2009; 5(3): 280-285.
3. 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; 62(1): 117-123.
4. Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Демченко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н.И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2007. 242 с.
6. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  импульсным излучением с длиной волны 532 нм. *Квантовая электроника* 2007, 37(11): 1027-1033.
7. 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.

### References

1. Petrov M.P., Stepanov S.I., Khomenko A.V. Fotorefraktivnyye kristally v kogerentnoy optike optike [Photorefractive crystals in coherent optics]. SPb: Nauka; 1992. 320 p. (In Russian).
2. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandaros S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. Photo- and Thermoinduced Changes of the Optical Absorption in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  Crystals. *Journal of Holography and Speckle* 2009; 5(3): 280-285.
3. Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M. Analysis of the optical transmission of a bismuth silicon oxide crystal with temporal wavelength modulation of probe radiation. *Russian Physics Journal*. 2019; 62(1): 132-139.
4. Malinovskiy V.K., Gudayev O.A., Gusev V.A., Demchenko S.I. Fotoindutsirovannyye yavleniya v sillenitakh [Photoinduced phenomena in sillenite crystals]. Novosibirsk: Nauka, 1990. 160 p. (In Russian).
5. Shandarov S.M., Shandarov V.M., Mandel' A.E., Burimov N.I. Fotorefraktivnye efekty v elektroopticheskikh kristallakh [Photorefractive effects in electro-optical crystals]. Tomsk: Tomsk. gos. un-t sistem upr. i radioelektroniki, 2007. 242 p. (In Russian).
6. Tolstik A.L., Matusevich A.Yu., Kisteneva M.G., Shandarov S.M., Itkin S.I., Mandel' A.E., Kargin Yu.F., Kul'chin Yu.N., Romashko R.V. Spectral dependence of absorption photoinduced in a  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystal by 532 nm laser pulses. *Quantum Electronics* 2007; 37(11): 1027-1032.
7. Kisteneva M.G., Khudyakova E.S., Shandarov S.M., Akrestina A.S., Dyu V.G., Kargin Yu.F. Spectral dependences of extrinsic optical absorption in sillenite crystals. *Quantum Electronics* 2015; 45(7): 685-690.

## РОСТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СДВОЕННЫХ ИМПУЛЬСОВ YAG:Nd<sup>3+</sup>-ЛАЗЕРА С НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЬЮ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ МЕЖИМПУЛЬСНОГО ИНТЕРВАЛА

К.Ф. Зноско

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, znosko@rambler.ru

Представлены результаты экспериментального исследования эффективности взаимодействия наносекундных сдвоенных лазерных импульсов с пластинкой из нержавеющей стали 12Х18Н9ТЛ в зависимости от межимпульсного интервала. Показано, что эффективность взаимодействия второго лазерного импульса с мишенью, по сравнению с первым лазерным импульсом в паре, в ~7.5 раз выше при уменьшении межимпульсного интервала до ~1 мкс. Это проявляется в росте абляции вещества мишени в ~4 раз по сравнению с моноимпульсным лазерным воздействием в расчете на единицу затраченной энергии. Установлено, что рост абляции вещества мишени обусловлен высокой остаточной температурой кратера, образованного первым лазерным импульсом, которая тем выше, чем меньше межимпульсный интервал.

**Ключевые слова:** лазерная абляция; двухимпульсная абляция; межимпульсный интервал; вынос материала; эрозионный плазменный факел; лазерно-эмиссионная плазма; сдвоенные лазерные импульсы.

## INCREASING THE EFFECTIVENESS OF THE INTERACTION OF THE DUAL YAG:Nd<sup>3+</sup>-LASER PULSES WITH STAINLESS STEEL WITH A DECREASE IN THE INTER-PULSE INTERVAL

K.F. Znosko

Yanka Kupala State University of Grodno,  
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru

The results of an experimental study of the efficiency of interaction of nanosecond double laser pulses with a 12X18H9TL stainless steel plate depending on the inter-pulse interval are presented. It is shown that the efficiency of the interaction of the second laser pulse with the target, compared to the first laser pulse in a pair, is ~7.5 times higher when the inter-pulse interval is reduced to ~1 microsecond. This is manifested in an increase in the ablation of the target substance by ~4 times compared to monopulse laser exposure per unit of energy expended. It is established that the increase in ablation of the target substance is due to the high residual temperature of the crater formed by the first laser pulse, which is higher the smaller the inter-pulse interval.

It is experimentally shown that the increase in the ablation of the stainless steel plate substance and the increase in the intensity of the spectral lines of the erosive plasma, with a decrease in the inter-pulse interval to ~1 μs, are due to the high residual temperature of the crater formed by the first laser pulse, which is higher the smaller the inter-pulse interval.

The results obtained can be used in technological processes based on the interaction of laser radiation with matter, since the transition to a two-pulse effect on materials with a small inter-pulse interval between them can significantly increase the ablation of the material.

**Keywords:** laser ablation; two-pulse ablation; inter-pulse interval; material removal; erosion plasma flare; laser-emission plasma; dual laser pulses.

### Введение

Воздействие лазерного излучения на вещество широко используется в науке, технике, производстве [1-4]. В работе [1] указывалось, что использование цугов лазерных импульсов значительно увеличивает скорость лазерной резки и сверления отверстий, по сравнению с использованием

моноимпульсов. В [2-3] было показано, что двухимпульсный режим воздействия на объект приводит к росту интенсивности излучения лазерной плазмы, повышает контрастность ее спектральных линий. Это повышает чувствительность лазерно-эмиссионного анализа и снижает порог обнаружения химических элементов [4].

В работах [2, 5] было показано увеличение массы аблированного вещества при применении сдвоенных лазерных импульсов, приходящих с задержкой друг относительно друга. В работе [5] приведены результаты исследования эффективности лазерного пробоя отверстий в алюминиевой пластинке цугами импульсов YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с энергией 25 мДж и длительностью 10 нс, разделенных временным интервалом в 15-20 мкс. Обнаружено нелинейное, 6-кратное увеличение эффективности взаимодействия второго импульса в цуге по сравнению с первым с Al-пластинкой. Под эффективностью взаимодействия понимался вынос массы вещества пластинки (мишени).

Автором [5] предложен физический механизм взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с Al-пластинкой, объясняющий нелинейный рост аблированной массы и интенсивности свечения эрозионных факелов. Первый лазерный импульс разогревает зону взаимодействия и формирует эрозионный плазменный факел, состоящий из паров материала мишени. Сформированный эрозионный факел за счет высокого начального давления вытесняет атмосферный воздух и тем самым снижает его концентрацию в области своей локализации. Второй лазерный импульс более эффективно взаимодействует с мишенью, а сформированный им эрозионный факел распространяется в среду продуктов эрозии, образованную первым лазерным импульсом с низкой плотностью воздуха, нелинейно увеличивая вынос аблированной массы, нагревает, испаряет и ионизирует продукты эрозии в атмосферном воздухе пониженной плотности. Конкретных причин более эффективного взаимодействия второго лазерного импульса с мишенью указано не было.

В работе [6] наблюдался рост интенсивности свечения эрозионных факелов с уменьшением межимпульсного интервала ( $\tau$ ). Инжекция горячей плазмы, образованной вторым лазерным импульсом, внутрь эрозионного факела, образованно-

го первым лазерным импульсом, приводит к повторному испарению кластерных и наноразмерных структур, конденсирующихся из аблированного вещества, вынесенного первым лазерным импульсом. Это приводит к росту концентрации возбужденных и ионизированных атомов и в конечном итоге к скачкообразному росту интенсивности линий эрозионной плазмы.

В [7-8] наблюдалось практически 10-кратное увеличение эффективности взаимодействия второго лазерного импульса по сравнению с первым при двухимпульсном формировании эрозионной плазмы на Al- и Cu-мишенях наносекундными импульсами при сокращении  $\tau$  до  $\sim 1$  мкс. Показано, что рост выноса вещества мишени и интенсивности спектральных линий эрозионной плазмы, обусловлены высокой остаточной температурой кратера, сформированного первым лазерным импульсом, которая тем выше, чем меньше  $\tau$ .

В работе [9] экспериментами по абляции нагретого до высокой температуры никель-хромового сплава (600-1200°C) показана значительная роль остаточной температурой кратера, сформированного первым лазерным импульсом, на эффективность абляции сдвоенными лазерными импульсами и интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы.

Целью настоящей работы является определение эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с термостойкими сплавами на примере нержавеющей стали 12X18H9TЛ.

## Результаты и их обсуждение

Исследования проводились на модернизированной экспериментальной установке, описанной в работах [7, 8, 10]. Использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, с длительностью импульсов  $\sim 15$  нс по полувысоте. Лазер позволял генерировать как одиночные, так и сдвоенные (парные) импульсы, разделенные регулируемым в диапазоне 1-300 мкс временным интервалом. Объектом исследования являлась пластинка из жаростойкой аустенитной нержавеющей



стали 12Х18Н9ТЛ. Излучение лазера фокусирующей системой направлялось на пластинку толщиной 0.2 мм расположенную в ее фокусе. Характерный размер пятна сфокусированного лазерного излучения на мишени составлял  $\sim 0.3$  мм.

На рис. 1 видно, что кратеры и пробитые отверстия окружает область отожженного металла. Видны кольцеобразные цвета побежалости, что свидетельствует о том, что пластинки были подвержены действию высокой температуры, которая привела к изменению структуры металла и образованию на них окислов.

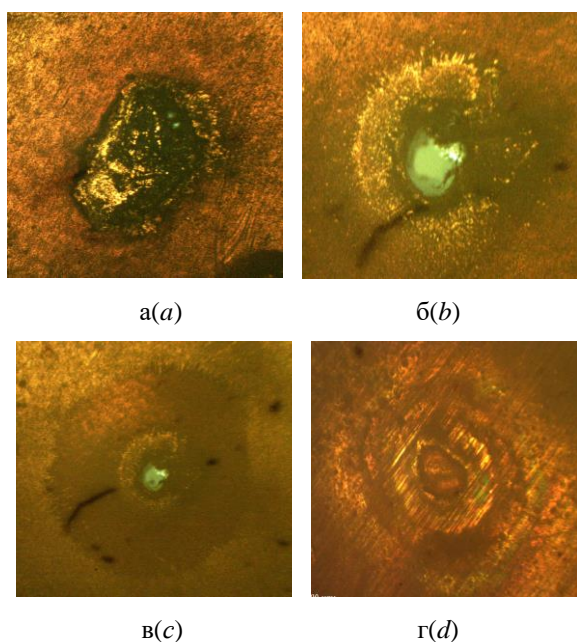


Рис. 1. Фотографии лазерного кратера (а), пробитого отверстия (б), отверстия и отожженной зоны (в) в пластине из нержавеющей стали и кратера и отожженной области на медной пластине (г)  
 Fig. 1. Photographs of laser crater (a), punched hole (b), hole and annealed area (c) in stainless steel and crater plate and annealed area on copper plate (d)

Также видно наличие слабого бруствера, окружающего кратер, образованного выбросом микрокапель расплавленного металла, что говорит о том, что удаление вещества из кратера происходит как испарением, так и вытеснением расплава давлением самих паров. С учетом этого характерный (приведенный) размер кратера составлял  $\sim 0.5$  мм при плотности мощности лазерного излучения около  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены зависимости числа пар лазерных импульсов необходимых для пробоя отверстия в пластинке от величины  $\tau$ . Видно, что уменьшение  $\tau$  приводит к снижению числа двойных лазерных импульсов необходимых для пробоя отверстия. Наименьшее число пар лазерных импульсов необходимых для пробоя отверстия в пластинке при  $\tau \sim 1$  мкс составляло 100 и 120 при энергии в каждом импульсе 15 и 25 мДж соответственно. При  $\tau \sim 5$  мкс кривые практически выходили на насыщение. Для пробоя отверстия одиночными импульсами с энергией 25 мДж необходимо было их  $\sim 1000$ .

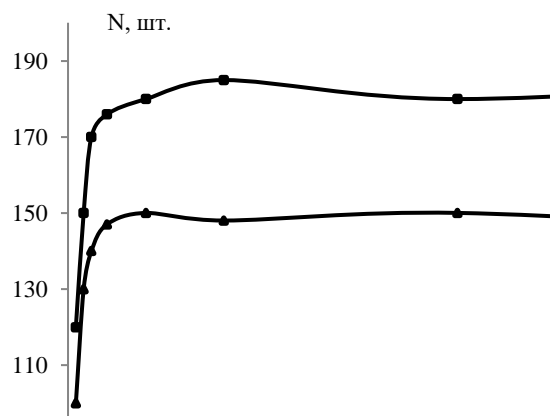


Рис. 2. Зависимости числа двойных лазерных импульсов необходимых для пробоя пластинки от межимпульсного интервала  $\tau$   
 Fig. 2. Dependence of the number of double laser pulses required for plate breakdown on the inter-pulse interval  $\tau$

Увеличение числа двойных лазерных импульсов необходимых для пробоя пластинки с увеличением энергии обусловлено экранировкой излучения плазмой. Чем больше энергия в импульсе, тем выше температура и плотность плазмы, образованной первым импульсом в паре, и, соответственно, тем интенсивнее поглощается, рассеивается и расфокусируется излучение второго импульса в паре, особенно при малых  $\tau$ . На рис. 3 приведена зависимость числа пар лазерных импульсов необходимых для пробоя пластинки от величины их энергии. Видно наличие оптимального значения энергии импульсов, при которых абляция материала протекает наиболее эффективно.

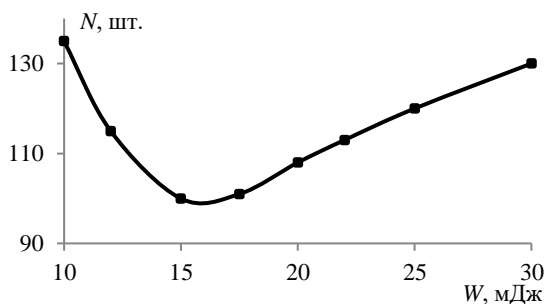


Рис. 3. Зависимость числа пар лазерных импульсов необходимых для пробоя пластинки от их энергии  
Fig. 3. Dependence of the number of pairs of laser pulses required for plate breakdown on their energy

Усредненная скорость выноса материала составляла  $\sim 2$  мкм за один сдвоенный импульс при  $\tau \sim 1$  мкс. С увеличением  $\tau$  наблюдается резкое падение скорости выноса материала, которая стабилизируется на уровне  $\sim 1$  мкм за импульс. Скорость выноса материала при пробое пластинки моноимпульсами составляла  $\sim 0.2$  микрон за один импульс, что на порядок меньше чем при двухимпульсном пробое.

По методике [6-8] была проведена оценка эффективности действия второго лазерного импульса относительно первого в паре при  $\tau \sim 1$  мкс и  $\tau \sim 20$  мкс. Последний межимпульсный интервал использовался в работе [6].

$$N_1 h_1 = N_2 (\Delta h_1 + \Delta h_2) = d,$$

где  $N_1$  и  $N_2$  - число импульсов необходимых для пробоя отверстия при одно- и двухимпульсном воздействии,  $h_1$  скорость выноса материала при одноимпульсном воздействии,  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$  - скорость выноса материала первым и вторым импульсом при двухимпульсном воздействии,  $d$  толщина пластинки. Эффективность действия второго лазерного импульса относительно первого в паре на пластинку  $k$  есть отношение скорости абляции материала вторым импульсом к скорости абляции первым  $k = \Delta h_2 / \Delta h_1 = N_1 / N_2 - 1$ .

Расчитанная по этой формуле эффективность действия второго лазерного импульса относительно первого на пластинку из нержавеющей стали составила  $\sim 7.5$  при  $\tau \sim 1$  мкс. Это означает, что второй лазерный импульс при  $\tau \sim 1$  мкс обеспечивает

абляцию материала в  $\sim 7.5$  раз большую, чем первый. При  $\tau \sim 20$  мкс эффективность действия второго лазерного импульса составляла  $\sim 4.5$ .

Рост выноса материала при малых  $\tau$  обусловлен сохранением высокой температуры в кратере. Чем меньше временной интервал между импульсами, тем выше температура кратера, в который фокусируется лазерное излучение второго лазерного импульса. Воздействие лазерного излучения второго импульса на горячую поверхность приводит к снижению затрат энергии на ее нагрев. Это приводит к тому, что большая доля энергии второго лазерного импульса идет на плавление, испарение и ионизацию материала пластинки, что в конечном итоге приводит к увеличению эффективности взаимодействия лазерного излучения с ней и росту порции аблированного вещества.

### Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что использование двухимпульсного режима абляции нержавеющей стали повышает эффективность взаимодействия лазерного излучения с ней и увеличивает вынос материала эрозионным факелом.

Использование межимпульсного интервала  $\sim 1$  мкс приводит к росту эффективности абляции сдвоенными лазерными импульсами в  $\sim 4$  раза в расчете на единицу затраченной энергии.

Эффективность абляции вторым лазерным импульсом в паре по сравнению с первым нелинейно возрастает с уменьшением межимпульсного интервала до  $\sim 1$  мкс, достигая максимума, равного  $\sim 7.5$ .

### Библиографические ссылки

1. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску Й. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. Москва: Наука; 1988. 538 с.
2. Кремерс Д., Радиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Москва: Техносфера; 2009. 370 с.
3. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Жукова И.И., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Исследование химического состава глазурей керамических плит.

- ток. *Журнал прикладной спектроскопии* 2016; 83(5): 724-730.
4. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленного корунда. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика* 2017; (2): 83-94.
5. Першин С.М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера. *Квантовая электроника* 2009; 39(1): 63-67.
6. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сведенными лазерными импульсами. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103-115.
7. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сведенных импульсов YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100-113.
8. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45-58.
9. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94-106.
10. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.
- of the chemical composition of glazes of ceramic tiles]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 2016; 83(5): 724-730. (In Russian).
4. Anufrik S.S., Kurian N.N., Znosko K.F., Zhukova I.I. Modifikatsiia khimicheskogo sostava i povyshenie iznosostoikosti polufrittovoi glazuri napol'noi keramicheskoi plitki putem dobavleniia pravlennogo korunda. [Modification of the chemical composition and increase of wear resistance of semifrit glazed ceramic floor tiles by adding corrected corundum]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika* 2017; (2): 83-94. (In Russian).
5. Pershin S.M. Nelineynyy rost effektivnosti vzaimodeystviya vtorogo impul'sa s mishen'yu pri vzbuzhdenii plazmy tsugom impul'sov Nd:YAG-lazera. [Nonlinear increase in the efficiency of interaction of the second pulse with the target when the plasma is excited by the Zug of Nd:YAG-laser pulses]. *Kvantovaya elektronika* 2009; 39(1): 63-67. (In Russian).
6. Znosko K.F. Usilenie intensivnosti spektral'nykh linii lazerno-emissionnoi plazmy pri ee formirovani s dvoennymi lazernymi impul'sami. [Increasing the intensity of spectral lines of laser-emission plasma when it is formed by double laser pulses]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhay'naga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(2): 103-115. (In Russian).
7. Znosko K.F. Rost effektivnosti vzaimodey-stviya sdvoennykh impul'sov YAG:Nd<sup>3+</sup>-lazera s Al mishen'yu pri umen'shenii mezhimpul'snogo intervala. [Increasing the efficiency of interaction of double pulses of YAG:Nd<sup>3+</sup>-laser with Al target when the pulse interval decreases]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhay'naga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(3): 100-113. (In Russian).
8. Znosko K.F., Leshchik S.D. Optimizatsiya dvukhimpul'snogo rezhima lazernoy ablyatsii tsvetnykh metallov. [Optimization of the two-pulse mode of laser ablation of non-ferrous metals]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhay'naga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 6. Tekhnika* 2021; 11(1): 45-58. (In Russian).
9. Znosko K.F. Vliyanie temperatury misheni na intensivnost' spektral'nykh liniy lazerno-emissionnoy plazmy. [Effect of target temperature on the intensity of spectral lines of laser-emission plasma]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhay'naga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2021; 11(1): 94-106. (In Russian).
10. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.

## References

1. Prokhorov A.M., Konov V.I., Ursu I., Mikhaylesku Y. Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniia s metallami [Interaction of laser radiation with metals]. Moscow: Nauka; 1988. 538 p. (In Russian).
2. Kremers D., Radiemski L. Lazerno-iskrovaia emissionnaia spektroskopiia [Laser-Induced Breakdown Spectroscopy]. Moscow: Tekhnosfera; 2009. 370 p. (In Russian).
3. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Issledovanie khimicheskogo sostava glazurei keramicheskikh plitok. [The study

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОГО СПЛАВА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭРОЗИОННОЙ ПЛАЗМЫ

К.Ф. Зноско

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, znosko@rambler.ru*

Представлены результаты экспериментального исследования влияния температуры никель-хромового сплава на интенсивность спектральных линий эрозионных плазменных факелов. Показано, что при воздействии сфокусированного лазерного излучения на поверхность исследуемого объекта, находящегося при температуре 20-500°C роста интенсивности спектральных линий не наблюдается, так как значительная часть его энергии идет на нагрев области фокусировки. При взаимодействии лазерного излучения с мишенью, находящейся при температуре 700-1000°C, эта доля значительно ниже и на плавление, парообразование и ионизацию материала мишени остается значительно больше энергии, что и приводит к росту аблированной массы и более чем двухкратному росту интенсивности спектральных линий эрозионной лазерной плазмы.

**Ключевые слова:** лазерно-эмиссионная плазма; эрозионный плазменный факел; межимпульсный интервал; температура мишени; интенсивность спектральной линии.

## INFLUENCE OF NICKEL-CHROME ALLOY TEMPERATURE ON THE INTENSITY OF THE SPECTRAL LINES EROSION PLASMA

K.F. Znosko

*Yanka Kupala State University of Grodno,  
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru*

In this paper, an attempt is made to determine the effects of the temperature of an erosion crater on a nickel-chromium target after the first laser pulse is applied to the intensity of the spectral lines of the erosion plasma created by twin laser nanosecond pulses.

It is shown that the target surface temperature significantly affects the ablative removal of the material and the intensity of the spectral lines of the erosive plasma. When a focused laser pulse is applied to the surface of a nickel-chromium alloy target at a temperature of 20-500°C, no increase in the intensity of the spectral lines is observed. In this case, a significant part of the laser pulse energy is spent on heating the focus area on the target. When a laser pulse interacts with a target at a high temperature (700-1000°C), much less laser pulse energy is consumed for heating it. Its energy is spent on melting, vaporization, and ionization of the target material. This leads to an increase in the ablated mass and a more than twofold increase in the intensity of the spectral lines of the erosive laser plasma.

Thus, the increase in the intensity of the spectral lines of the erosive plasma, when it is formed by double laser pulses following with a delay relative to each other, is due to the high temperature of the target crater remaining after the impact of the first laser pulse. The lower the pulse interval, the higher the temperature. The estimated temperature of the erosion crater after the action of the first laser pulse after 1 microsecond, under the experimental conditions described above, was 600-700°C.

**Keywords:** laser ablation; two-pulse ablation; inter-pulse interval; material removal; erosion plasma flare; laser-emission plasma; dual laser pulses.

### Введение

Использование сдвоенных (парных) лазерных импульсов является распространенным методом формирования эрозионной плазмы, используемой в технологических процессах и при проведении спектрального анализа материалов, веществ и изделий [1-2]. Особенностью применения

сдвоенных импульсов является существенный рост интенсивности спектральных линий излучения эрозионной плазмы и рост аблированной массы вещества по сравнению с моноимпульсным ее формированием [3-4]. Однако причины такого роста интенсивности спектральных линий до конца не выяснены.

В работах [5-6] экспериментально показано значительное увеличение интенсивности спектральных линий и массы аблированного вещества при воздействии на Al- и Cu-пластинки сдвоенными лазерными импульсами при уменьшении межимпульсного интервала до  $\sim 1$  мкс. Это объясняется остаточным нагревом эрозионного кратера первым лазерным импульсом, который тем выше, чем меньше межимпульсный интервал.

В работе [7] показано, что инъекция горячей плазмы, образованной вторым лазерным импульсом, внутрь эрозионного факела, образованного первым лазерным импульсом, приводит к повторному испарению конденсирующегося вещества, вынесенного первым лазерным импульсом, возбуждению и ионизации его атомов, что в итоге приводит к росту интенсивности спектральных линий.

В работе [8] экспериментами по абляции нагретой до высокой температуры мишени подтверждена значительная роль остаточной температурой кратера, сформированного первым лазерным импульсом, на эффективность абляции сдвоенными импульсами и интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы.

В работе [9] обнаружено двухкратное увеличение эмиссии в присутствии приповерхностной плазмы, созданной непрерывным CO<sub>2</sub> лазером на железной мишени, показана необходимость учитывать увеличение абляции за счет разогрева поверхности объекта.

Целью настоящей работы является установление влияния начальной температуры никель-хромового сплава на интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы, созданной лазерными наносекундными импульсами.

### Экспериментальная установка

Экспериментальная установка, методика исследований и пробоподготовка, описаны в [8, 10]. Излучение YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера, который мог работать как в режиме одиночных, так и в режиме сдвоенных

импульсов, следующих с регулируемой задержкой друг относительно друга, с длительностью импульсов  $\sim 15$  нс, фокусировалось на исследуемый объект. Излучение плазмы направлялось в монохроматор-спектрограф MS 2004i, в котором происходило выделение спектральных линий. Регистрация спектра лазерной эрозионной плазмы на выходе MS 2004i осуществлялась с помощью регистратора оптического излучения UC-16H10420-1106.

Объектом исследования являлся никель-хромовый сплав, имеющий размеры  $3 \times 1 \times 100$  мм<sup>3</sup>. С помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Elvax определялся его химический состав. Основными его компонентами являлись: никель - 78% и хром - 20%. В микропримесях присутствовали железо, марганец, кобальт, ванадий и молибден.

Нагрев исследуемого образца осуществлялся путем пропускания электрического тока через него. Напряжение сети с помощью автотрансформатора понижалось до нескольких вольт. Низкое напряжение подводилось к исследуемому образцу. Под действием электрического тока он нагревался. Регулирование температуры образца осуществлялась путем изменения величины прикладываемого напряжения. Температура образца измерялась с помощью оптического измерителя температуры ИТ-3СМ.

### Результаты и их обсуждение

Регистрация спектров излучения плазменных факелов, сформированных на поверхности никель-хромового сплава при его температуре 20, 300, 500, 700, 850, 950, 1050 и 1150 градусов Цельсия в спектральном диапазоне 250-370 нм, проводилась по методике, аналогичной [8, 10]. Энергия одиночного импульса YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера на длине волны  $\lambda = 1.06$  мкм составляла 13 мДж. Был выбран ряд атомарных и ионных линий никеля и хрома и построены зависимости их интенсивности от температуры исследуемого образца, которые представлены на рис. 1.

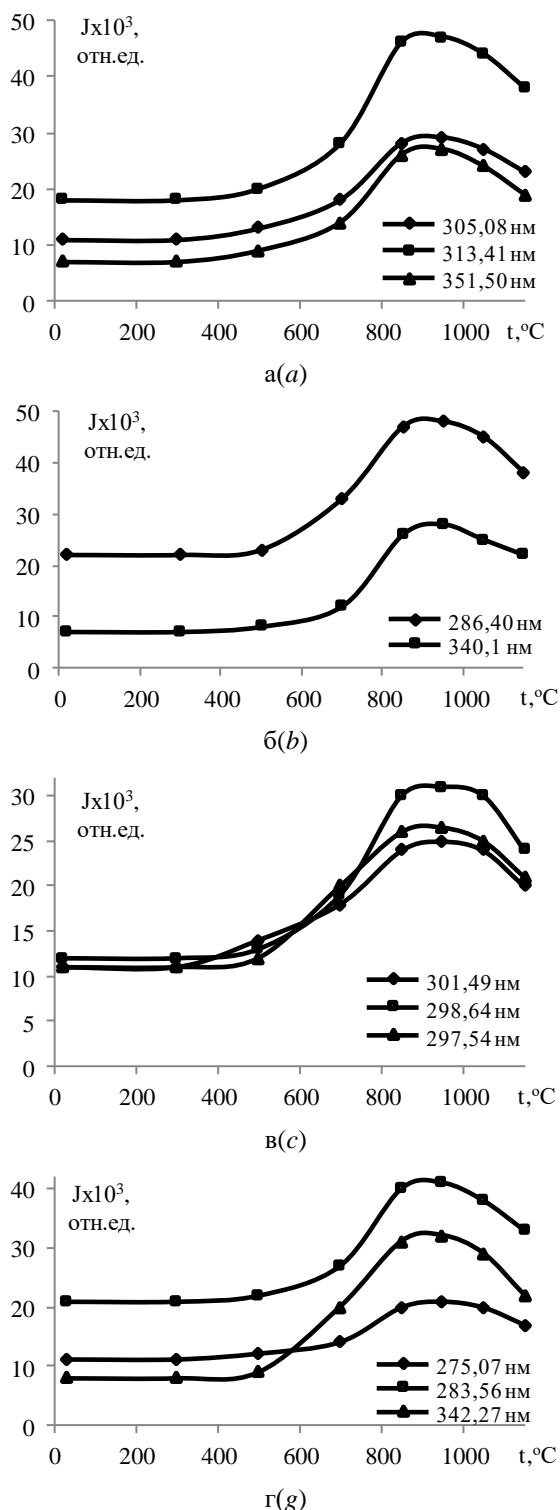


Рис. 1. Зависимости интенсивности спектральных линий атомов никеля (а), ионов никеля (б), атомов хрома (в) и ионов хрома (г) от температуры  
Fig. 1. Dependences of the intensity of the spectral lines of nickel atoms (a), nickel ions (b), chromium atoms (c) and chromium ions (g) on the temperature

Как видно из рис. 1 температура исследуемого образца до 500 $^\circ\text{C}$  практически не

влияет на интенсивность как атомных, так и ионных линий обоих химических элементов. Наличие высокой температуры образца начинает проявляться с 600 $^\circ\text{C}$ . При подъеме температуры образца до 850 $^\circ\text{C}$  интенсивность атомных спектральных линий никеля возрастала в 2.5-3 раза, атомных линий хрома в 2.5-4 раза, ионных линий, как никеля, так и хрома, возрастала в 2-4 раза. При температурах больших 950 $^\circ\text{C}$  интенсивность как атомных, так и ионных линий обоих химических элементов начинает уменьшаться. При температуре 1150 $^\circ\text{C}$  их уменьшение значительно. Нагрев образцов выше 1150 $^\circ\text{C}$  не проводился в виду роста пластичности исследуемого сплава при приближении к температуре плавления, которая составляет ~1400 $^\circ\text{C}$ .

Из этих экспериментов следует, что температура поверхности исследуемого образца оказывает значительное влияние на интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы. Хотя зависимости интенсивности спектральных линий атомов и ионов от температуры индивидуальны для каждого радиационного перехода, однако общим является рост интенсивности спектральных линий, как атомов, так и ионов никеля и хрома в температурном диапазоне 600-950 $^\circ\text{C}$ .

При взаимодействии лазерного излучения с поверхностью образца, находящейся при низкой температуре (20-500 $^\circ\text{C}$ ), значительная часть его энергии затрачивается на нагрев области, в которую оно сфокусировано. При взаимодействии лазерного импульса с поверхностью, находящейся при высокой температуре (700-1000 $^\circ\text{C}$ ), эта доля значительно ниже и на плавление, парообразование и ионизацию остается значительно больше энергии, что и вызывает рост аблированной массы и, соответственно, рост интенсивности спектральных линий эрозионной плазмы.

Также были проведены исследования спектров излучения эрозионной плазмы на «горячей» мишени при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами

на поверхности того самого образца никель-хромового сплава. Энергия сдвоенного лазерного импульса составляла 13.6 мДж, а межимпульсный интервал 1 мкс. Также наблюдалось увеличение интенсивности спектральных линий, однако, это происходило при температурах мишени на  $\sim 200^\circ\text{C}$  меньшей, чем при моноимпульсном формировании плазмы.

Находя значения интенсивностей спектральных линий никеля, хрома и их ионов при моноимпульсном формировании эрозионной плазмы на «горячем» образце, равные значениям интенсивностей этих же линий при двухимпульсном ее формировании при низких температурах (комнатной), можно оценить величину остаточной температуры эрозионного кратера после действия первого лазерного импульса в паре.

При воздействии на никель-хромовый сплав сдвоенными лазерными импульсами интенсивность линии NiI 313.41 нм составляла порядка 23000 отн.ед. при комнатной температуре. Такая же интенсивность при одноимпульсном формировании плазмы получалась при нагреве образца практически до  $\sim 600^\circ\text{C}$  (рис. 1а).

Интенсивность линии иона никеля NiII 286.40 нм при двухимпульсном формировании эрозионной плазмы при низких температурах составляла  $\sim 25000$  отн.ед., а при одноимпульсном ее формировании такая же интенсивность достигалась при температуре образца  $\sim 600^\circ\text{C}$  (рис. 1б).

Интенсивность атомной линии хрома CrI 297.54 нм при двухимпульсном формировании лазерной плазмы при низких температурах составляла  $\sim 13000$  отн.ед., а при моноимпульсном ее формировании такая же интенсивность наблюдалась при температуре около  $\sim 600^\circ\text{C}$  (рис. 1в).

Интенсивность спектральной линии иона хрома CrII 342.27 нм при двухимпульсном формировании плазмы при низких температурах составляла  $\sim 13000$  отн.ед., а при одноимпульсном ее формировании такая же интенсивность была при температуре образца  $\sim 600^\circ\text{C}$  (рис. 1г).

Используя такой подход для спектральных линий, представленных на рис. 1 в экспериментальных условиях, описанных выше, остаточная температура эрозионного кратера при двухимпульсном формировании лазерно-эмиссионной плазмы к моменту прихода второго импульса (через 1 мкс после воздействия первого) составляла порядка  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ .

Уменьшение интенсивности линий эрозионной плазмы при температурах, больших  $1050^\circ\text{C}$ , по-видимому, связано с тем, что при температурах, близких к температуре плавления, вынос вещества с поверхности мишени происходит не только в результате испарения, но и при вытеснении жидкой фазы из кратера давлением паров. Это приводит к изменению формы кратера, он окружен бруствером из микрокапель. Изменяется объем излучающей плазмы, ее светимость и область захвата регистрирующей аппаратуры. Лазерная абляция твердых тел, находящихся при температурах, близких к температуре плавления, требует отдельного рассмотрения.

### Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что температура поверхности мишени существенно влияет на абляционный вынос материала и интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы. Проведенная оценка температуры эрозионного кратера после действия первого лазерного импульса при межимпульсном интервале  $\sim 1$  мкс, в экспериментальных условиях, описанных выше, составляла  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ .

### Библиографические ссылки

1. Кремерс Д., Радиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Москва: Техносфера; 2009. 370 с.
2. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полужитовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавящего корунда. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика* 2017; (2): 83-94.



3. Зажогин А.П., Фадаиян А.Р. Динамика процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами. *Вестник БГУ. Сер. 1. Физ. Матем. Информ.* 2008; (3): 15-18.
4. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *J. of Appl. Spectr.* 2016; 83(5): 764-770.
5. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэм. Фіз. Інфарм. Вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100-113.
6. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45-58.
7. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэм. Фіз. Інфарм. Вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103-115.
8. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэм. Фіз. Інфарм., вылічальная тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94-106.
9. Леднев В.Н., Сдвиженский П.А., Асютин Р.Д., Гришин М.Я., Третьяков Р.С., Першин С.М. Влияние приповерхностной плазмы на лазерную абляцию наносекундными импульсами. *Кр. сообщ. по физике ФИАН* 2018; (12): 66-73.
10. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Жукова И.И., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Исследование химического состава глазурей керамических плиток. *Журн. прикл. спект.* 2016; 83(5): 724-730.
3. Zazhugin A.P., Fadayan A.R. Dinamika protsessov ablyatsii i razvitiia pripoverkhnostnoi lazernoi plazmy splavov aliuminiia sdvoennymi lazernymi impul'sami [Dynamics of ablation and development of a surface laser plasma of aluminum alloys by double laser pulses]. *Vestnik BGU. Seriya 1. Fiz. Matem. Inform.* 2008; (3): 15-18. (In Russian).
4. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.
5. Znosko K.F. Rost effektivnosti vzaimodey-stviya sdvoennykh impul'sov YAG:Nd<sup>3+</sup>-lazera s Al mishaen'yu pri umen'shenii mezhimpul'snogo inter-vala. [Increasing the efficiency of interaction of double pulses of YAG:Nd<sup>3+</sup>-laser with Al target when the pulse interval decreases]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matem. Fiz. Infarm, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(3): 100-113. (In Russian).
6. Znosko K.F., Leshchik S.D. Optimizatsiya dvukhimpul'snogo rezhima lazernoy ablyatsii tsvetnykh metallo. [Optimization of the two-pulse mode of laser ablation of non-ferrous metals]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 6. Tekhnika* 2021; 11(1): 45-58. (In Russian).
7. Znosko K.F. Usilenie intensivnosti spektral'nykh liniy lazerno-emissionnoi plazmy pri ee formirovani sdvoennymi lazernymi impul'sami. [Increasing the intensity of spectral lines of laser-emission plasma when it is formed by double laser pulses]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matem. Fiz. Infarm., vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(2): 103-115. (In Russian).
8. Znosko K.F. Vliyanie temperatury misheni na intensivnost' spektral'nykh liniy lazerno-emissionnoy plazmy. [Effect of target temperature on the intensity of spectral lines of laser-emission plasma]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seryya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2021; 11(1): 94-106. (In Russian).
9. Lednev V.N., Sdvizhenskiy P.A., Asyutin R.D., Grishin M.Ya., Tret'yakov R.S., Pershin S.M. Vliyanie pripoverkhnostnoy plazmy na lazer-nuyu ablyatsiyu nanosekundnymi impul'sami. [Influence of near-surface plasma on laser ablation by nanosecond pulses]. *Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN* 2018; (12): 66-73. (In Russian).
10. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Issledovanie khimicheskogo sostava glazurei keramicheskikh plitok. [The study of the chemical composition of glazes of ceramic tiles]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 2016; 83(5): 724-730. (In Russian).

## References

1. Kremers D., Radiemski L. Lazerno-iskrovaia emissionnaia spektroskopii [Laser-Induced Breakdown Spectroscopy]. Moscow: Tekhnosfera; 2009. 370 p. (In Russian).
2. Anufrik S.S., Kurian N.N., Znosko K.F., Zhukova I.I. Modifikatsiia khimicheskogo sostava i povyshenie iznosostoikosti polufrittovoi glazuri napol'noi keramicheskoi plitki putem dobavleniia pravlennogo korunda. [Modification of the chemical composition and increase of wear resistance of semifrit glazed ceramic floor tiles by adding corrected corundum]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika* 2017; (2): 83-94. (In Russian).

## ТЕМПЕРАТУРА И КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЭРОЗИОННОЙ ПЛАЗМЫ ЛАТУНИ ПРИ ЕЕ ФОРМИРОВАНИИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

К.Ф. Зноско

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, znosko@rambler.ru*

Показано, что для эффективного взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с латунным сплавом необходимо, чтобы межимпульсный интервал составлял  $\sim 1$  мкс. Тогда второй лазерный импульс взаимодействует с «горячим» кратером, образованным первым импульсом. Это приводит к росту выноса вещества из кратера, интенсивности спектральных линий эрозионной плазмы, ее электронной температуры и концентрации электронов в ней. В этом случае наноструктурная конденсация вещества в пламенном факеле, образованном первым лазерным импульсом, будет в начальной стадии, и процесс повторного его испарения будет идти эффективно. При межимпульсных интервалах больших 20 мкс электронная температура плазмы, концентрация электронов в ней и интенсивность ее спектральных линий практически не зависят от него.

**Ключевые слова:** электронная температура плазмы; концентрация электронов в плазме; эрозионная плазма; плазменный факел; сдвоенные лазерные импульсы; межимпульсный интервал.

## THE TEMPERATURE AND ELECTRON CONCENTRATION OF THE EROSION PLASMA OF BRASS DURING ITS FORMATION BY DOUBLE LASER PULSES

K.F. Znosko

*Yanka Kupala State University of Grodno,  
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru*

The mechanism of interaction of two-pulse laser radiation with matter is described. The intensity of the spectral lines of the erosive plasma, its electron temperature and the electron concentration in it take maximum values at the inter-pulse interval of  $\sim 1$   $\mu$ s. Then the electronic temperature of the erosion plasma of brass is  $\sim (18-19)$  thousands of degrees, and the electron concentration  $\sim (6-7) 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . It is shown that for the effective interaction of double laser pulses with a brass alloy, it is necessary that the inter-pulse interval is small, equal to units of microseconds. Then the first laser pulse forms an erosion crater, and the second laser pulse interacts with the "hot" crater. This leads to an increase in the removal of matter from the crater, the intensity of the spectral lines of the erosive plasma, its electron temperature and the concentration of electrons in it. In this case, the nanostructured condensation of the substance in the flame torch formed by the first laser pulse will be in the initial stage, and the process of its re-evaporation will be effective. At inter-pulse intervals greater than 20 microseconds, the electron temperature of the plasma, the electron concentration in it, and the intensity of its spectral lines are practically independent of it.

**Keywords:** electron plasma temperature; electron concentration in plasma; erosive plasma; plasma torch; double laser pulses, inter-pulse interval.

### Введение

Под воздействием лазерного излучения высокой интенсивности на поверхности твердого тела формируется эрозионный кратер, из которого прорастает яркосветящийся плазменный факел, который выносит и распыляет в окружающее пространство аблированное вещество. Лазерно-плазменные технологии, базирующиеся на взаимодействии мощного лазерного

излучения с веществом, широко используются во многих областях науки, техники и производства [1-3].

На данный момент установлен и исследован ряд механизмов взаимодействия лазерного излучения с веществом. Они определяются параметрами лазерного излучения, свойствами вещества, а также свойствами среды, в которой происходит процесс взаимодействия. На первом этапе

развития лазерно-плазменных технологий использовались одиночные лазерные импульсы, однако их возможности значительно расширились при использовании сдвоенных лазерных импульсов и цугов лазерных импульсов [4-5].

Достоинством применения сдвоенных лазерных импульсов является значительное увеличение массы аблированного вещества и интенсивности спектральных линий излучения эрозионной плазмы по сравнению с моноимпульсным ее формированием [6-7]. Хотя в ряде работ были сделаны попытки объяснить такой рост, однако его причины до конца не изучены.

Исследование процессов, происходящих при формировании эрозионной плазмы, в частности, знание температуры и концентрации электронов даст возможность контролировать плазмо-химические процессы, протекающие в ней. Изменяя внешние параметры, можно будет целенаправленно управлять процессом взаимодействия лазерного излучения с веществом и тем самым достичь заданных результатов. Все это будет способствовать дальнейшему развитию лазерно-плазменных технологий и их возможностей.

Целью настоящей работы является определение температуры и концентрации электронов эрозионной плазмы образованной на поверхности латуни под действием потока сфокусированного лазерного излучения спектральными методами.

### Методика исследований

Определение электронной температуры эрозионной плазмы и концентрации электронов в ней осуществляется различными методами. Наиболее интересны дистанционные спектральные методы, в частности, метод относительных интенсивностей спектральных линий. Суть метода, расчетные формулы и практика его применения для определения параметров разрядной плазмы приведены в [8]. Для определения электронной температуры необходимо экспериментально измерить отношение интенсивностей двух спектральных

линий, излучаемых одним и тем же химическим элементом в плазме, причем измерения должны проводиться в одних и тех же условиях и одним и тем же прибором. Это позволяет нивелировать ошибки, возникшие в процессе измерений.

Измерение интенсивностей спектральных линий проводилось на установке, подробно описанной в [9-10]. Использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, который мог генерировать как одиночные, так и сдвоенные импульсы длительностью ~15 нс по полувывсоте и энергией 5-60 мДж, разделенные регулируемым в диапазоне 1-300 мкс временным интервалом. Концентрация электронов в эрозионной плазме определялась на основании уравнения Саха-Ленгмюра.

Объектом исследования являлась эрозионная плазма, созданная на поверхности латунного сплава путем воздействия на него сдвоенными лазерными импульсами.

### Результаты и их обсуждение

Основными составляющими латуни являются медь и цинк. Для диагностики эрозионной плазмы брались спектральные линии обоих элементов. Суммарная энергия сдвоенных импульсов составляла 46 мДж. На рисунке 1 представлены зависимости интенсивности атомных линий меди CuI 324.754 нм и CuI 327.396 нм и цинка ZnI 330.6 нм и ZnI 334.6 нм от межимпульсного интервала ( $\tau$ ) соответственно.

Поведение этих спектральных линий (а также других) в зависимости от  $\tau$  подобное. Максимальная их интенсивность наблюдалась при  $\tau \sim 1$  мкс. С ростом величины  $\tau$  их интенсивность уменьшается. При  $\tau \sim 50$  мкс их интенсивность уменьшается в 2-3 раза. При  $\tau > 100$  мкс их интенсивность приближалась к уровню интенсивностей, наблюдаемых при моноимпульсном формировании плазмы.

Зависимости электронной температуры эрозионной плазмы латуни от  $\tau$ , рассчитанные по методике [8] представлены на рис. 2. Расчеты были проведены как с использованием интенсивностей спектральных линий меди - CuI 324.754 нм и

CuI 327.396 нм, так и цинка - ZnI 330.6 нм и ZnI 334.6 нм. Видно, что электронные температуры отличаются не более чем на 1000 К, что вполне объясняется погрешностью экспериментальных измерений и расчетов. Для обоих расчетов максимальная электронная температура плазмы наблюдалась при  $\tau \sim 1$  мкс. При  $\tau > 20$  мкс электронная температура плазмы стабилизировалась на одном уровне и была в  $\sim 2$  раза ниже максимальной не зависимо от  $\tau$ , а при  $\tau > 150$  мкс медленно уменьшалась.

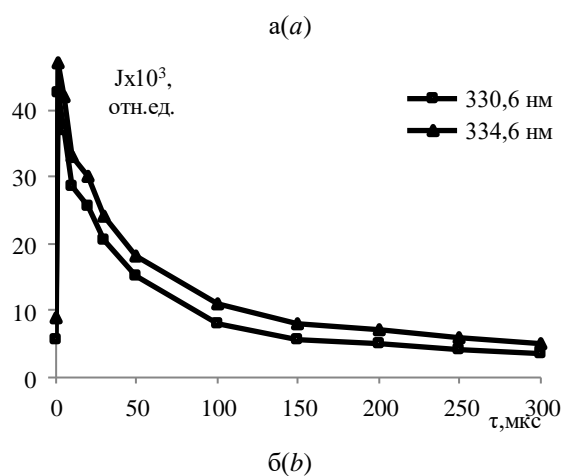
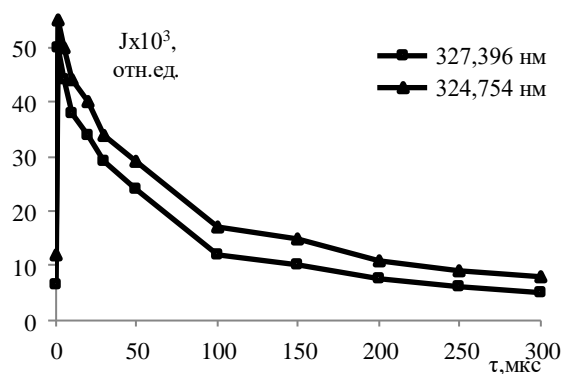


Рис. 1. Зависимости интенсивности спектральных линий CuI 324.754 нм и CuI 327.396 нм (а) и ZnI 330.6 нм и ZnI 334.6 нм латуни от межимпульсного интервала  
Fig. 1. Dependences of the intensity of the spectral lines CuI 324.754 nm and CuI 327.396 nm (a) and ZnI 330.6 nm and ZnI 334.6 nm (b) of brass on the inter-pulse interval

Концентрации электронов в плазме определялись также по методике [8]. Для расчета степени ионизации плазмы данные по электронной температуре плазмы брались из рисунка 2 с обеих кривых.

Из рис. 3 видно, что концентрация электронов в плазме сильно зависит от задержки второго лазерного импульса относительно первого в течение первых 20 мкс. При  $\tau > 30$  мкс концентрация электронов в плазме стабилизируется на уровне моноимпульсного ее формирования. Также видно, что концентрации электронов в плазме, рассчитанные как по линиям меди, так и по линиям цинка, отличаются не существенно.

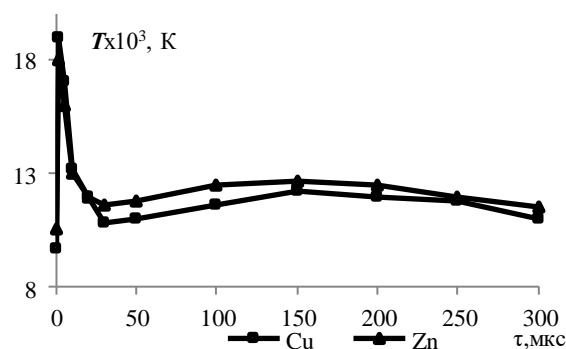


Рис. 2. Зависимости электронной температуры эрозионной плазмы латуни от межимпульсного интервала  
Fig. 2. Dependences of the electronic temperature of the erosion plasma of brass on the inter-pulse interval

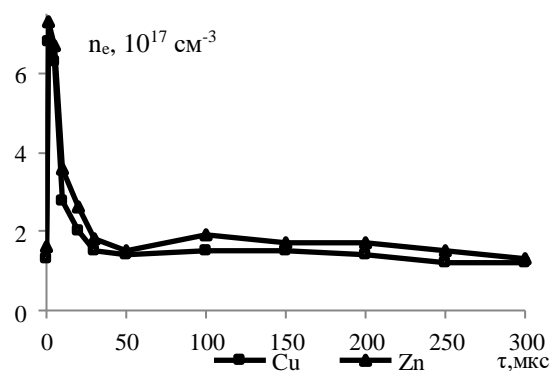


Рис. 3. Зависимости концентрации электронов в лазерно-эмиссионной плазме латуни от межимпульсного интервала  
Fig. 3. Dependences of the electron concentration in the laser-emission plasma of brass on the inter-pulse interval

Плазменный факел, образованный первым лазерным импульсом, расширяясь за счет высокого начального внутреннего давления, достигает своей максимальной величины за единицы микросекунд. Расширяясь, он остывает и излучает.

При малых  $\tau$  ( $\sim 1$  мкс) второй лазерный импульс проникает сквозь первый плазменный факел и взаимодействует с «горячей» поверхностью кратера. Он формирует второй, более мощный, плазменный факел, который выносит из кратера значительно большее количество вещества, чем первый [6-7]. Второй плазменный факел распространяется внутрь первого, в котором уже начались процессы наноструктурной конденсации вещества, вынесенного первым лазерным факелом.

Инжекция горячей плазмы, образованной вторым лазерным импульсом, внутрь первого плазменного факела, приводит к быстрому перемешиванию «горячей» и «остывающей» плазмы, активации плазмохимических реакций на элементарном уровне. Энергия, аккумулированная во втором плазменном факеле, идет на повторное испарение, ионизацию и возбуждение частиц «остывающей» плазмы, а не высвечивается в виде коротковолнового излучения на его фронте. Электронная температура плазмы и концентрация электронов в ней, интенсивность селективного излучения скачкообразно возрастают, что и подтверждают рисунки 1-3.

При больших  $\tau$  ( $> 30$  мкс) происходящие процессы аналогичны. Однако, чем позже приходит второй лазерный импульс, тем он:

- воздействует на более холодный кратер, образованный первым импульсом, и тем меньше выносит из него вещества;

- больше рассеивается и поглощается, проходя через облако наноразмерных частиц, сконденсировавшихся из плазмы, созданной первым лазерным импульсом, и тем больше расфокусируется;

- в меньшей степени повторно диспергирует эти наноструктуры на атомы и ионы, так как они становятся более крупными, холодными и устойчивыми.

При значительных  $\tau$  ( $> 100$  мкс) плазменные факелы практически не влияют друг на друга, а регистрируемый результат действия сдвоенных лазерных им-

пульсов является суммой действий двух независимых лазерных импульсов.

### Заключение

Таким образом, рассмотрен механизм взаимодействия двухимпульсного лазерного излучения с латуной. Показано, что для эффективного протекания процесса взаимодействия двухимпульсного лазерного излучения с веществом необходимо, чтобы  $\tau$  был малым, составлял единицы микросекунд. Из проведенных исследований следует, что интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы, ее электронная температура и концентрация электронов в ней принимают максимальные значения  $\tau \sim 1$  мкс. Увеличение  $\tau$  приводит к их резкому падению, а при  $\tau > 20$  мкс интенсивность спектральных линий эрозионной плазмы, ее электронная температура и концентрация электронов в ней практически не зависят от него.

Это обусловлено тем, что при малых  $\tau$  происходит взаимодействие плазменных факелов, образованных последовательно идущими лазерными импульсами, происходит повторное возбуждение плазмы, сформированной первым лазерным импульсом вторым плазменным факелом изнутри. При больших  $\tau$  мы регистрируем свечение двух практически независимых друг от друга следующих один за другим плазменных факелов.

### Библиографические ссылки

1. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Жукова И.И., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Исследование химического состава глазурей керамических плиток. *Журн. прикл. спект.* 2016; 83(5): 724-730.
2. Попов А.М., Лабутич Т.А., Зоров Н.Б. Использование лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для анализа конструкционных материалов и объектов окружающей среды. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия* 2009; 50(6): 453-467.
3. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика* 2017; (2): 83-94.

4. Кремерс Д., Радиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Москва: Техносфера; 2009. 370 с.
5. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764–770.
6. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100–113.
7. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45–58.
8. Белаш В.Ч., Зноско К.Ф. Температура и концентрация электронов импульсного разряда в смеси паров ртути с аргонном. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2018; 8(3): 83–92.
9. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103–115.
10. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94–106.
11. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Issledovanie khimicheskogo sostava glazurei keramicheskikh plitok. [The study of the chemical composition of glazes of ceramic tiles]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 2016; 83(5): 724–730. (In Russian).
12. Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B. Ispol'zovanie lazerno-iskrovoy emissionnoy spektroskopii dlya analiza konstruksionnykh materialov i ob"ektov okruzhayushchey sredy. [Use of laser-spark emission spectroscopy for analysis of structural materials and environmental objects]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya* 2009; 50(6): 453–467. (In Russian).
13. Anufrik S.S., Kurian N.N., Znosko K.F., Zhukova I.I. Modifikatsiya khimicheskogo sostava i povyshenie iznosostoykosti polufrittovoi glazuri na pol'noi keramicheskoi plitki putem dobavleniya pravlennogo korunda. [Modification of the chemical composition and increase of wear resistance of semifrit glazed ceramic floor tiles by adding corrected corundum]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika* 2017; (2): 83–94. (In Russian).
14. Kremers D., Radiemski L. Lazerno-iskrovaia emissionnaia spektroskopiia [Laser-Induced Breakdown Spectroscopy]. Moscow: Tekhnosfera; 2009. 370 p. (In Russian).
15. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764–770.
16. Znosko K.F. Rost effektivnosti vzaimodeystviya sdoennyykh impul'sov YAG:Nd<sup>3+</sup>-lazera s Al mishen'yu pri umen'shenii mezhimpul'snogo intervala. [Increasing the efficiency of interaction of double pulses of YAG:Nd<sup>3+</sup>-laser with Al target when the pulse interval decreases]. *Vestnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(3): 100–113. (In Russian).
17. Znosko K.F., Leshchik S.D. Optimizatsiya dvukhimpul'snogo rezhima lazernoy ablyatsii tsvetnykh metallov. [Optimization of the two-pulse mode of laser ablation of non-ferrous metals]. *Vestnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seriya 6. Tekhnika* 2021; 11(1): 45–58. (In Russian).
18. Belash V.Ch., Znosko K.F. Temperatura i kontsentratsiya elektronov impul'snogo razryada v smesi parov rtuti s argonom. [Temperature and concentration of pulsed-discharge electrons in a mixture of mercury vapors with argon]. *Vestnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2018; 8(3): 83–92.
19. Znosko K.F. Usilenie intensivnosti spektral'nykh linii lazerno-emissionnoi plazmy pri ee formirovani sdoennymi lazernymi impul'sami. [Increasing the intensity of spectral lines of laser-emission plasma when it is formed by double laser pulses]. *Vestnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2020; 10(2): 103–115. (In Russian).
20. Znosko K.F. Vliyanie temperatury misheni na intensivnost' spektral'nykh linii lazerno-emissionnoi plazmy. [Effect of target temperature on the intensity of spectral lines of laser-emission plasma]. *Vestnik Grodzenskaga dzyarzhaynaga yuniversiteta imya Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naya tekhnika i kiravanne* 2021; 11(1): 94–106. (In Russian).

## References

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛОВ КАНАЛИРОВАНИЯ ИОНОВ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ ЧЕРЕЗ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ

З.А. Исаханов<sup>1)</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>2)</sup>, С.С. Насриддинов<sup>3)</sup>, З.Э. Мухтаров<sup>1)</sup>, Р.М. Еркулов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз,  
Дурмон Йўли 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

<sup>2)</sup>Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская 2, 100095 Ташкент, Узбекистан

<sup>3)</sup>Национальный университет Узбекистана,  
ул. Университетская 4, 100174 Ташкент, Узбекистан,

za.isakhanov@gmail.com, ftmet@rambler.ru; sfera3110@yandex.ru, Ruyol1990@mail.ru

Изучены пространственные распределения ионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ), прошедших через тонкие поликристаллические и монокристаллические пленки Al с толщиной от 18 до 60 нм и критические углы каналирования. Энергия ионов варьировались в пределах  $E_0 = 10-30$  кэВ. Показано, что увеличение энергии пучка первичных ионов приводит к уменьшению ширины максимумов углового распределения, что связано с уменьшением критического угла каналирования  $\psi_{кр}$ . Установлено, что  $\psi_{кр}$  для осевого каналирования не превышает  $4-5^\circ$ , а плоскостного каналирования –  $9-10^\circ$ .

**Ключевые слова:** критический угол; прохождение ионов; угловое распределение; каналирование; пространственное распределение.

## STUDY OF THE CRITICAL ANGLE OF CHANNELING OF ACTIVE METAL IONS THROUGH THIN ALUMINUM FILMS

Z.A. Isakhanov<sup>1)</sup>, B.E. Umirzakov<sup>2)</sup>, S.S. Nasriddinov<sup>3)</sup>, Z.E. Muhtarov<sup>1)</sup>, R.M. Yorkulov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences,  
33 Durmon Yuli, 100125 Tashkent, Uzbekistan

<sup>2)</sup>Tashkent State Technical University, 2 University Str., 100095 Tashkent, Uzbekistan

<sup>3)</sup>National University of Uzbekistan, 4 University Str., 100174 Tashkent, Uzbekistan

za.isakhanov@gmail.com, ftmet@rambler.ru; sfera3110@yandex.ru, Ruyol1990@mail.ru

The spatial distributions of ions ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) passed through thin polycrystalline and single-crystalline Al films with the thickness from 18 to 60 nm and critical channeling angles have been studied. The ion energies have been varied within the range  $E_0 = 10-30$  keV. It has been shown that an increase in the energy of the primary ion beam leads to a decrease in the width of the maxima of the angular distribution, which is associated with a decrease in the critical channeling angle  $\psi_{cr}$ . It has been found that the value  $\psi_{cr}$  does not exceed  $4-5^\circ$  for axial channeling and  $9-10^\circ$  for planar channeling.

**Keywords:** critical angle; passage of ions; angular distribution; channeling; spatial distribution.

### Введение

Взаимодействие электронов и ионов с энергиями 10-100 кэВ и выше с твердым телом и, в частности, явления рассеяния и прохождения их через тонкие слои кристаллов широко используются в исследованиях по физике твердого тела. Если рассеивающей средой является монокристалл, то последовательные столкновения налетающих ионов с атомами кристалла становятся сильно связанными, что при-

водит к появлению многих эффектов, обусловленных упорядоченным расположением атомов кристалла. Результаты экспериментальных и теоретических работ показали, что такой характер взаимодействия, в свою очередь, позволяет получить сведения о структуре кристалла, о характере движения в нем атомных частиц, дефектообразовании и локализации примесных атомов в кристаллической решетке [1-10]. Известно, что бомбардировка



ионами активных металлов с энергией 1-100 кэВ используется для модификации свойств поверхности и получения наноразмерных структур с заданными физическими свойствами на различных глубинах приповерхностной области материалов различной природы [11-13], а также изучения степени монокристалличности кристаллов [2, 4, 7].

При бомбардировке тонких монокристаллических пленок ионами часть ионов вследствие осевого и плоскостного каналирования проходит через образец с малой потерей энергии [3, 4, 7]. Каналирование, в первую очередь, зависит от угла падения первичного пучка на поверхность образца. При этом через образец проходят те ионы, которые падают на поверхность под углом меньше, чем критический  $\psi_{кр}$ . Угол  $\psi_{кр}$  между траекторией частиц и осью канала, при котором еще не исчезает направляющее действие ряда атомов на ион, Линдхард [2] назвал критическим углом каналирования частицы (иона). По теоретическим оценкам Линхарда, увеличение энергии пучка первичных ионов должно привести к уменьшению угла, с которого начинает проявляться эффект каналирования, т.е. происходить фокусировка иона между атомными рядами кристалла. Теоретически  $\psi_{кр}$  оценивается с помощью выражений Линхарда [2]. Для экспериментальной оценки  $\psi_{кр}$  можно использовать метод изучения пространственного распределения ионов, прошедших через свободные тонкие монокристаллические пленки, в зависимости от полярного угла падения пучка, а также от азимутального угла поворота образца.

В данной работе экспериментально определены критические углы каналирования ионов, прошедших через монокристаллические пленки Al. Полученные результаты сравнивались с теоретическими расчетами.

## Методы исследования

Исследования проводились в сверхвы-

соковакуумной универсальной установке с помощью регистрации ионов, прошедших через тонкие пленки кристаллов. Рабочий вакуум в камере спектрометра составляет  $(3-8) \cdot 10^{-9}$  Тор, а поверхность исследуемого образца очищается термическим нагревом с тыльной стороны мишени (образца). Чистота поверхности образца оценивалась по исчезновению оже-пиков углерода и кислорода в спектре оже-электронов. Угловая апертура детектирования анализатора типа Юза-Рожанского  $0.5^\circ$ . В экспериментах по спектроскопии использован манипулятор с пятью степенями свободы: поворот образца в его плоскости; наклон по отношению к ионному пучку; перемещение мишени в пучке в вертикальном и горизонтальном направлении. Привод для каждого перемещения снабжен шкалой с нониусом, позволяющим отсчитывать поворот и наклон мишени относительно пучка с точностью до  $0.1^\circ$  и ее перемещение с точностью до 0.1 мм. Манипулятор допускает поворот вокруг оси, нормальной к плоскости держателя образца, на  $360^\circ$ , наклон относительно пучка поворотом вокруг вертикальной оси манипулятора на  $360^\circ$  и смещение по вертикали и горизонтали на 20 мм. С учетом люфта в червячных передачах абсолютная точность установки манипулятора составляет  $15'$ . Источник ионов позволяет бомбардировать образец ионами с энергией 10-35 кэВ при максимальной плотности тока  $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>. Диаметр ионного пятна можно регулировать с помощью одиночной линзы в пределах 0.4-2 мм в зависимости от решаемой задачи.

## Результаты и их обсуждение

Изучены пространственные распределения ионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ), прошедших через тонкие поликристаллические и монокристаллические пленки Al с толщиной от 18 до 60 нм. Энергия ионов варьировались в пределах  $E_0 = 10-30$  кэВ. На рис. 1 представлены полярные диаграммы углового распределения ионов  $Na^+$ , прошедших че-

рез монокристаллическую пленку Al(100). При получении полярных диаграмм углового распределения направление пучка первичных ионов совпадало с направлением [100] кристаллической решетки, а вращение детектора ВЭУ-6 осуществлялось вокруг оси <001> кристаллической решетки; плоскость детектирования совпадала с плоскостью {001}.

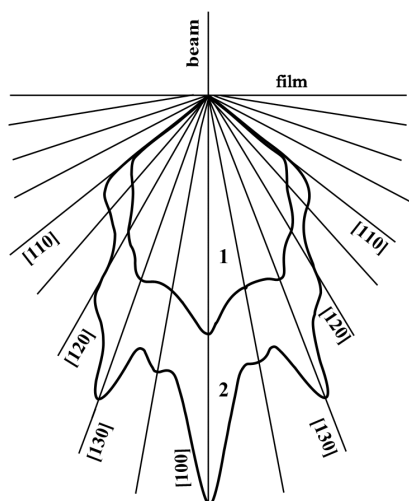


Рис. 1. Полярные диаграммы углового распределения ионов  $\text{Na}^+$ , прошедших через монокристаллическую пленку Al(100),  $d=45$  нм при разных энергиях: 1-  $E_0 = 20$  кэВ; 2-  $E_0 = 30$  кэВ  
Fig. 1. Polar diagrams of the angular distribution of  $\text{Na}^+$  ions passing through a single crystal Al(100) film,  $d = 45$  nm at different energies: 1-  $E_0 = 20$ ; and 2-  $E_0 = 30$  keV

Видно, что характер полярных диаграмм углового распределения резко анизотропен. На них наблюдаются четко выраженные максимумы, соответствующие кристаллографическим направлениям [100], [130], [120], [110]. Увеличение энергии пучка первичных ионов приводит к уменьшению ширины максимумов углового распределения, что связано с уменьшением критического угла каналирования  $\psi_{\text{кр}}$ .

На рис. 2 представлены спектры энергетического распределения ионов  $\text{Na}^+$ , прошедших через пленки Al(100) толщиной 45 нм. Ионы  $\text{Na}^+$  направлялись к поверхности с  $E_0=20$  кэВ под разными углами ( $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ) относительно нормали. На спектре, полученном при падении ионного пучка по нормали к поверхности

( $\varphi=0^\circ$ ), обнаруживаются все три пика, характерных для монокристаллической пленки, так называемое осевое (а), плоскостное (б) и диффузное (в) прохождение [7].

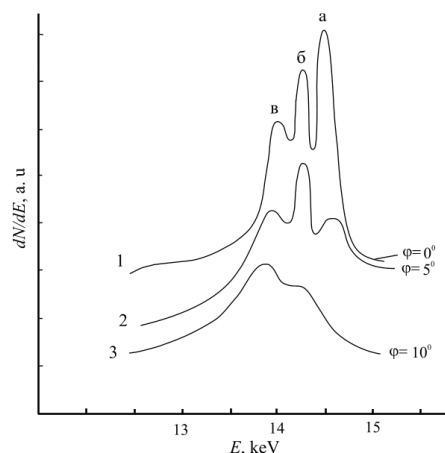


Рис. 2. Энергетическое распределение ионов  $\text{Na}^+$ , прошедших через пленку Al(100) при разных углах падения ионного пучка  $\varphi$ : 1- $0^\circ$ , 2- $5^\circ$ , 3- $10^\circ$ ;  $d_{\text{Al}}=45$  нм. Энергия первичных ионов 20 кэВ  
Fig. 2. Energy distribution of  $\text{Na}^+$  ions passing through the Al(100) film at different angles of incidence of the ion beam  $\varphi$ : 1- $0^\circ$ , 2- $5^\circ$ , 3- $10^\circ$ ;  $d_{\text{Al}} = 45$  nm. The primary ion energy is 20 keV

При  $\varphi=5^\circ$  также обнаруживаются все три пика. Однако интенсивность пика (а) резко уменьшается, полуширина пика плоскостного каналирования увеличивается без заметного изменения интенсивности. По-видимому, уменьшение числа ионов, прошедших вследствие осевого каналирования, приводит к увеличению числа ионов плоскостного каналирования. Из третьего спектра видно, что максимум осевого каналирования практически исчезает, плоскостное каналирование имеет очень маленькую интенсивность, положение максимума беспорядочного (диффузного) прохождения смещается в сторону меньших энергий, а полуширина этого максимума увеличивается. Последнее обусловлено увеличением числа ионов, испытавших многократные соударения с атомами мишени (пленки), что приводит к росту средних потерь энергии ионами при прохождении. На основе анализа спектров рис. 2 можно полагать, что  $\psi_{\text{кр}}$  для осевого каналирования составляет  $\sim 5^\circ$ , а плос-

костного каналирования  $\sim 10^\circ$ . Такие же результаты получены и в случае бомбардировки Al(100) ионами  $K^+$  и  $Rb^+$ . На основе этих экспериментальных данных оценены критические углы каналирования Al(100) при бомбардировке ионами  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  и проведено сравнение с расчетными данными, выполненными согласно выражению Линхарда (табл. 1):

$$\Psi_{кр} = \left[ \frac{ca}{d\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{Z_1 Z_2 l^2}{2\pi d E_0} \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

где  $c=\sqrt{3}$ ;  $d$ -расстояние между атомами цепочки;  $Z$ -атомный номер образца и ионов;  $E_0$ -начальная энергия;  $a$  - параметр экранирования ( $a = 0.86f$ );  $l$ -полуширина максимума в спектре.

Таблица 1. Критические углы каналирования ионов активных металлов через тонкие пленки Al(100) (в град.)

Table 1. Critical angles of channeling active metal ions through thin Al(100) films (in deg.)

Ионы	[110]		[100]		[130]		[120]	
	Экс	Теор	Экс	Теор	Экс	Теор	Экс	Теор
$E_0=20$ кэВ								
$Na^+$	~8.2	8.3	~6.6	6.5	~4.6	4.4	~3.8	3.7
$K^+$	~9.7	9.6	~7.8	7.4	~5.8	5.6	~4.7	4.4
$Rb^+$	—	10.4	—	8.4	—	5.4	—	4.6
$E_0=30$ кэВ								
$Na^+$	~8.0	8.3	~7.1	6.3	~4	4.1	~3.9	3.4
$K^+$	~8.7	8.6	~7.7	7.5	~4.9	4.4	~4.2	3.6
$Rb^+$	—	9.7	—	7.4	—	5.7	—	4.2

Экспериментальные значения критических углов каналирования  $\Psi_{кр}$  для данного направления кристалла оценивались, исходя из полуширины максимумов угловых или пространственных распределений прошедших ионов. Сравнение их показало весьма удовлетворительное согласие. Следует также отметить, что результаты эксперимента по прохождению ионов через тонкие слои кристаллов подтверждают выводы о том, что увеличение энергии пучка первичных ионов и уменьшение массы иона приводят к уменьшению величины критического угла каналирования.

## Закключение

Экспериментально оценены критические углы каналирования ионов  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  с использованием методов изучения угловых зависимостей прохождения ионов через свободные тонкие пленки Al(100). Показано, что  $\Psi_{кр}$  зависит от массы и энергии ионов. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами Линхарда. Показано, что  $\Psi_{кр}$  для осевого каналирования не превышает  $4-5^\circ$ , а плоскостного каналирования —  $9-10^\circ$ .

## Библиографические ссылки

- Mazzolari A., Bagli E., Bandiera L., Guidi V., Backe H., Lauth W. and et. al. Steering of a Sub-GeV Electron Beam through Planar Channeling Enhanced by Rechanneling. *Phys. Rev. Lett.* 2014; 112: 135503.
- Линдхард И., Влияние кристаллической решетки на некоторые атомные и ядерные процессы. *Успехи физических наук*, 1969; 99: 246-296.
- Кошечев В.П., Моргунов Д.А., Панина Т.А., *Изв. РАН. Серия физическая* 2009; 73 (11): 1586-1590.
- Умирзаков Б.Е., Исаханов З.А., Рузбаева М.К., Мухтаров З.Э., Халматов А.С. Изучение профилей распределения атомов по глубине свободных нанопленочных систем типа Si-Me. *Журнал технической физики* 2015; 85 (4): 123-125.
- Кошечев В.П., Штанов Ю.Н., Моргунов Д.А., Панина Т.А. Атомный, электронный и ядерный коэффициенты диффузии каналированных частиц. Труды 22-й международной конференции. ВИП-2015, (Москва), Т.1, с 225-228.
- Иванов А.В. Рассеяние заряженных частиц на цепочке атомов углерода. Труды 22-й международной конференции. ВИП-2015, (Москва), Т.1, с 221-224.
- Isakhanov Z.A. Investigation of Angular and Energy Distribution of  $Na^+$  and  $K^+$  Ions Passed through Thin Copper Films. *Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron, Techniques*, 2013; 7(6): 1100-1103.
- Wienands U., Markiewicz T. W., Nelson J., Noble R. J., Turner J. L., Uggerhøj U. I. and et. al. Observation of Deflection of a Beam of Multi-GeV Electrons by a Thin Crystal. *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 074801.
- Лысова И.В., Михайлов А.Н. Энергетические характеристики каналирования атомарного пучка в нанотрубках. Труды 22-й международной конференции. ВИП-2015, (Москва), Т.1, С. 229-232.

10. Филиппов Г.М., Сабиров А.С., Александров В.А., Степанов А.В. Особенности прохождения квантовых частиц через пористые структуры. Труды 22-й международной конференции. ВИП-2019, (Москва), Т.1, С. 196-199.
11. Ergashov Y.S., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. On the synthesis of nanoscale phases of metal silicides in the near-surface region of silicon and the study of their electronic structures by passing light. *J. of Surface Investigation* 2017; 11 (2): 480-484.
12. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Muradkabilov D.M., Boltaev K.K. Electron spectroscopy of the nanostructures created in Si, GaAs and CaF<sub>2</sub> surface layers using low-energy ion implantation. *Technical Physics* 2013; 58 (6): 841-844.
13. Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E. and Ruzibaeva M.K. Optimum ion implantation and annealing conditions for stimulating secondary negative ion emission. *Technical Physics* 2011; 56 (4): 546-549.
- Trudy 22-y mezhdunarodnoy konferentsii. VIP-2015, (Moskva), T.1, s 225-228. (In Russian).
6. Ivanov A.V. Rasseyaniye zaryazhennykh chastits na tsepochke atomov ugleroda. Trudy 22-y mezhdunarodnoy konferentsii. VIP-2015, (Moskva), T.1, s. 221-224. (In Russian).
7. Isakhanov Z.A. Investigation of Angular and Energy Distribution of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> Ions Passed through Thin Copper Films. *Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron, Techniques*, 2013; 7(6): 1100-1103.
8. Wienands U., Markiewicz T. W., Nelson J., Noble R. J., Turner J. L., Uggerhøj U. I. and et. al. Observation of Deflection of a Beam of Multi-GeV Electrons by a Thin Crystal. *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 074801.
9. Lysova I.V., Mikhaylov A.N. Energeticheskie kharakteristiki kanalirovaniya atomarnogo puchka v nanotrubkakh. Trudy 22-y mezhdunarodnoy konferentsii. VIP-2015, (Moskva), T.1, S. 229-232. (In Russian).
10. Filippov G.M., Sabirov A.S., Aleksandrov V.A., Stepanov A.V. Osobennosti prokhozheniya kvantovykh chastits cherez porystie struktury. Trudy 22-y mezhdunarodnoy konferentsii. VIP-2019, (Moskva), T.1, p. 196-199. (In Russian).
11. Ergashov Y.S., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. On the synthesis of nanoscale phases of metal silicides in the near-surface region of silicon and the study of their electronic structures by passing light. *J. of Surface Investigation* 2017; 11(2): 480-484.
12. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Muradkabilov D.M., Boltaev K.K. Electron spectroscopy of the nanostructures created in Si, GaAs and CaF<sub>2</sub> surface layers using low-energy ion implantation. *Technical Physics* 2013; 58 (6): 841-844.
13. Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E. and Ruzibaeva M.K. Optimum ion implantation and annealing conditions for stimulating secondary negative ion emission. *Technical Physics* 2011; 56 (4): 546-549.

## References

1. Mazzolari A., Bagli E., Bandiera L., Guidi V., Backe H., Lauth W. and et. al. Steering of a Sub-GeV Electron Beam through Planar Channeling Enhanced by Rechanneling. *Phys. Rev. Lett.* 2014; 112: 135503.
2. Lindhard I. Vliyanie kristallicheskoj reshetki na nekotorye atomnye i jadernye processy. *Uspehi fizicheskikh nauk* 1969; 99: 246-296. (In Russian).
3. Koshchev V.P., Morgun D.A., Panina T.A., *Izv. RAN. Seriya fizicheskaja* 2009; 73 (11): 1586-1590. (In Russian).
4. Umirzakov B.E., Isakhanov Z.A., Ruzibaeva M.K., Mukhtarov Z.E., Khalmatov A.S. Analysis of profiles of atomic distribution over the depth of Si-Me free nanofilm systems. *Technical Physics* 2015; 60(4): 600-602.
5. Koshchev V.P., Shtanov Yu.N., Morgun D.A., Panina T.A. Atomnyy, elektronnyy i yadernyy koeffitsienty diffuzii kanalirovannykh chastits.

## РАМАНОВСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

А.Д. Кудрявцева<sup>1)</sup>, К.И. Земсков<sup>1)</sup>, А.Н. Маресев<sup>1)</sup>, С.Ф. Уманская<sup>1)</sup>, Н.В. Чернега<sup>1)</sup>,  
М.А. Шевченко<sup>1)</sup>, А.И. Водчиц<sup>2)</sup>, В.А. Орлович<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

Ленинский пр. 53, 119991 Москва, Россия, akudr@sci.lebedev.ru

<sup>2)</sup>ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,

пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, a.vodchits@dragon.bas-net.by

Случайная генерация в комбинационно-активном материале - порошке нитрата бария - зарегистрирована в двух временных режимах: наносекундном и пикосекундном. Было показано, что вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР) в  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  для пикосекундного возбуждения имеет гораздо более низкий порог и спектр, содержащий больше компонент, чем для наносекундного возбуждения, в отличие от случая сплошной среды. В пикосекундном режиме интенсивность ВКР возрастала с понижением температуры и перераспределялась в пользу компонент более высокого порядка. Измерена длительность импульса компонент ВКР в пикосекундном режиме. Высокая эффективность преобразования ВКР в порошке нитрата бария в пикосекундном режиме и его большая стабильность при лазерном воздействии, чем для сплошных образцов, дает возможность использовать его в качестве активного материала в рамановских преобразователях.

**Ключевые слова:** лазер; вынужденное рассеяние; порошок; длительность импульса; температурная зависимость.

## RAMAN LASING IN RANDOM MATERIALS

Anna Kudryavtseva<sup>1)</sup>, Konstantin Zemskov<sup>1)</sup>, Aleksandr Maresev<sup>1)</sup>, Sofia Umanskaya<sup>1)</sup>, Nikolay Tcherniega<sup>1)</sup>, Mikhail Shevchenko<sup>1)</sup>, Aleksandr Vodchits<sup>2)</sup>, Valentin Orlovich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,

53 Leninskii Ave., 119991 Moscow, Russia, akudr@sci.lebedev.ru

<sup>2)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,

68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, a.vodchits@dragon.bas-net.by

Random lasing in Raman active material - barium nitrate powder – has been registered in two temporal regimes: nanosecond and picosecond. To study SRS in barium nitrate powder in both temporal regimes we used two pumping sources: second harmonic of Q-switched Nd:YAG laser ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ,  $\tau = 11\text{ ns}$ ,  $E = 0.2\text{ J}$ , frequency 10 Hz) and second harmonic of Nd:YAG mode-locked laser ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ,  $\tau = 30\text{ ps}$ ,  $E = 25\text{ mJ}$ , frequency 10 Hz). The  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  powder of micron-sized particles was placed in the cell. Thickness of the sample was 3 mm. Stimulated Raman scattering (SRS) in  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  for picosecond excitation has been shown to have much lower threshold and spectrum containing more components than for nanosecond excitation opposite to the case of a bulk medium. In picosecond regime SRS intensity increased with temperature decreasing and redistributed in favor of the higher order components. SRS components pulse duration in picosecond regime was measured with the help of monochromator and a streak camera. Pulse durations of the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> Stokes and anti-Stokes components are 32, 22 and 19 ps correspondingly. High conversion efficiency of SRS in barium nitrate powder in picosecond regime and its larger stability under laser impact than for bulk samples give possibility to use it as an active material in Raman converters.

**Keywords:** laser; stimulated scattering; powder; pulse duration; temperature dependence.

### Введение

Случайные лазеры – это системы, использующие сильно разупорядоченные материалы для получения лазерной генерации. В этих системах оптический путь намного длиннее, чем в сплошном материале, и за счет этого обеспечивается уси-

ление, достаточное для генерации. Эффект случайной генерации был впервые описан Летоховым [1] в 1968 году. Случайные лазеры продолжают привлекать внимание в связи с многочисленными практическими приложениями и активно изучаются до сих пор [2-4]. Случайная

генерация реализована и исследована на множестве различных материалов: порошках редкоземельных элементов и полупроводников [5], биологических тканях [4,6], нанокompозитах, включая нано- или субмикронные частицы [7]. Рамановский случайный лазер – это частный случай случайного лазера, в котором в качестве источника усиления используется вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) [8]. В рамановском случайном лазере вынужденное неупругое рассеяние играет роль источника усиления, в то время как упругое рассеяние возвращает излучение обратно в среду. Эффективность процесса ВКР в диспергирующих средах может быть значительно увеличена за счет увеличения длины взаимодействия в процессе диффузного распространения света в таких средах. Кроме того, эффект локального поля в таких средах также может привести к значительному увеличению эффективности процесса ВКР. Принимая во внимание все вышеперечисленное, а также простоту изготовления и высокую радиационную стойкость, неупорядоченные комбинационно-активные среды представляют большой интерес для различных областей фотоники. Мы зарегистрировали ВКР в ряде порошков, представляющих собой пространственно-неоднородные среды. В данной работе мы представляем результаты исследования ВКР в одном из этих веществ - порошке нитрата бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Спектр этого материала содержит линию, соответствующую «дышащей» моде с волновым числом  $\nu(\text{A}_g) = 1047 \text{ см}^{-1}$ , с шириной линии  $1.5 \text{ см}^{-1}$ , высоким коэффициентом усиления ( $g = 47 \pm 5 \text{ см/ГВт}$ ) и низким порогом ВКР. Из-за медленной релаксации колебательных возбуждений в  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (~ 30 нс) при наносекундном возбуждении в кристаллах нитрата бария порог ВКР на порядок меньше, чем при возбуждении пикосекундными импульсами [9]. Используя источники возбуждения с различной длительностью импульса, мы могли исследовать как стационарный, так и неста-

ционарный режим для случайных сред.

### Материалы и методы исследования

Механические свойства кристаллов могут приводить к их разрушению под действием возбуждающего излучения, поэтому использование ряда комбинационно-активных материалов, в частности нитрата бария, в виде порошка может решить эти проблемы.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  характеризуется низкой влагонепрочностью и плохой теплопроводностью. Спектры ВКР в порошке нитрата бария были впервые получены в 1967 г. [10]. Позже порошок  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  был использован в качестве неупорядоченного материала для исследования эффекта случайной генерации при комбинационном рассеянии света [11,12]. В процессе ВКР возможны два временных режима: первый – это установившийся режим, когда длительность импульса накачки намного больше, чем время дефазировки колебательной рамановской моды. Второй случай – это переходный режим, когда длительность импульса накачки меньше времени дефазировки, а спектральная ширина лазерной накачки намного больше однородного уширения рамановской линии. Для исследования ВКР в порошке нитрата бария в обоих временных режимах использовались два источника накачки: вторая гармоника Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $\tau = 11 \text{ нс}$ ,  $E = 0.2 \text{ Дж}$ , частота 10 Гц) и вторая гармоника Nd:YAG-лазера с синхронизацией мод ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $\tau = 30 \text{ пс}$ ,  $E = 25 \text{ мДж}$ , частота 10 Гц). В кювету помещали порошок  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с частицами микронного размера. Толщина образца составляла 3 мм. Возбуждающий лазерный луч фокусировался на образец линзами с разными фокусами. Изменяя длину фокусировки и используя фильтры, мы могли изменять плотность мощности возбуждающего излучения на образце. Процессы вынужденного рассеяния могут зависеть от температуры образца; поэтому мы исследовали влияние температуры на ВКР в неупорядоченном материале. Для



контроля температуры в ячейку с образцом устанавливалась термопара. Для охлаждения использовался жидкий азот.

### Результаты и их обсуждение

Когда энергия накачки превышала пороговое значение, начиналась случайная комбинационная генерация из-за превышения коэффициента усиления над потерями в неупорядоченной среде. Как при пикосекундном, так и при наносекундном режиме мы зарегистрировали ВКР в порошке нитрата бария, соответствующее ВКР-активному режиму с частотным сдвигом  $1047 \text{ см}^{-1}$ , за счет внутренних полносимметричных колебаний квазимолекулярной группы  $\text{NO}_3$ . При комнатной температуре при возбуждении пикосекундными импульсами регистрировались две стоксовы и одна антистоксова компоненты. Пороги наблюдения компонент составляли  $0.065 \text{ ГВт/см}^2$ ,  $3.5 \text{ ГВт/см}^2$  и  $14 \text{ ГВт/см}^2$  для 1-й стоксовой, 2-й стоксовой и антистоксовой компонент соответственно. При возбуждении наносекундными импульсами при комнатной температуре регистрировалась только одна стоксова компонента. Порог ее наблюдения составлял  $4 \text{ ГВт/см}^2$ . Зависимость интенсивности первой стоксовой компоненты от энергии накачки при комнатной температуре для обоих временных режимов показана на рис. 1.

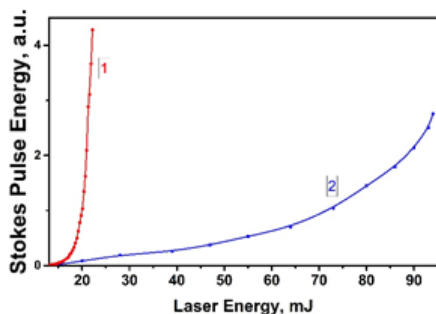


Рис. 1. Зависимость энергии 1-ой стоксовой компоненты ВКР от энергии накачки для пикосекундного (1) и наносекундного (2) режима возбуждения

Fig. 1. 1<sup>st</sup> Stokes component energy dependence on the pump energy for picosecond (1) and nanosecond (2) excitation regime

Температурные исследования ВКР в нитрате бария показали, что порог ВКР существенно не зависит от температуры образца. Интенсивность ВКР возрастала с понижением температуры и перераспределялась в пользу компонент более высокого порядка. Температурная зависимость интенсивности компонент ВКР показана на рис. 2.

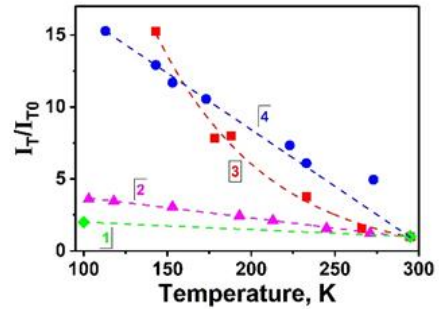


Рис. 2. Температурная зависимость компонент ВКР в  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  для нано- и пикосекундного возбуждения. Наносекундная накачка: 1 – 1-ая стоксова компонента. Пикосекундная накачка: 2 – анти-стоксова компонента; 3 – 2-ая стоксова компонента; 4 – 1-ая стоксова компонента

Fig. 2. Temperature dependences for SRS components in  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  for nano- and picosecond excitation. Nanosecond pump: 1 – 1<sup>st</sup> Stokes component. Picosecond pump: 2 – anti-Stokes component; 3 – 2<sup>nd</sup> Stokes component; 4 – 1<sup>st</sup> Stokes component

Аналогичная температурная зависимость интенсивности компонент ВКР наблюдалась в кальците [13]. Исследования пространственного распределения излучения на поверхности образца для упругого рассеяния излучения накачки и для 1-й стоксовой компоненты показали, что в пучке ВКР при превышении порога ВКР появляется спекл-структура, характерная для эффекта случайной генерации и характерная для когерентного излучения [14].

В случае пикосекундной длительности импульса накачки исследовалась временная динамика ВКР с помощью монохроматора и стрик-камеры. При длительности импульса возбуждающего излучения 30 пс в рассеянном излучении длительность импульса на несмещенной частоте возрастала до 38 пс, длительности импульса 1-й,



2-й стоксовых компонент и анти-стоксовой компоненты составляли 32, 22 и 19 пс соответственно. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетами методом Монте-Карло для эффекта случайной рамановской генерации [15], за исключением одного момента. С увеличением энергии накачки 1-я стоксова компонента линейно сдвигается во времени. Отличие от результатов, полученных методом Монте-Карло, может быть связано с влиянием нелинейного показателя преломления среды в условиях усиления локального поля.

В нашей работе мы показали, что ВКР в порошке  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  можно возбуждать как наносекундными, так и пикосекундными лазерными импульсами. ВКР, соответствующее нестационарному режиму (пикосекундный режим), намного эффективнее, чем в стационарном режиме (наносекундное возбуждение). Порог ВКР для пикосекундного режима намного ниже, чем в наносекундном, и может быть возбуждено больше компонент ВКР. Зависимость интенсивности ВКР от интенсивности возбуждающего излучения более резкая в пикосекундном режиме, чем в наносекундном. Снижение температуры приводит к увеличению интенсивности ВКР, особенно в пикосекундном режиме. Также наблюдались свойства ВКР, характерные для случайной генерации. Таким образом, наши эксперименты показали, что неупорядоченные материалы могут быть успешно использованы в рамановских преобразователях.

### Благодарности

Настоящее исследование финансировалось Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 19-02-00750-а, 19-02-00440-а и 20-52-00002-Бел\_а) и Белорусским фондом фундаментальных исследований (грант F20R-013).

### Библиографические ссылки

1. Летохов В.С. Стимулированное излучение ансамбля рассеивающих частиц с отрицательным

поглощением. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 1967; 53: 1442-1452.

2. Consoli A. and Lopez C. Emission regimes of random lasers with spatially localized feedback. *Opt. Express* 2016; 24: 10912.
3. Shu-Weim, Chang et al. A White Random Laser. *Scientific Reports* 2018; 8: 2720.
4. Pichler K. et al. Random anti-lasing through coherent perfect absorption in a disordered medium. *Nature* 2019; 567: 351.
5. Cao H., Zhao Y., Ho S.T., Seelig E.W., Wang Q.H. and Chang R.P.H. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Phys. Rev. Lett.* 1999; 82: 2278.
6. Polson R.C. and Vardeny Z.V. Random lasing in human tissues. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 85: 1289.
7. Anglos D., Stassinopoulos A., Das R. N., Zacharakis G., Psyllaki M., Jakubiak R. et al. Random Laser Action in Organic—Inorganic Nanocomposites. *JOSA B* 2004; 21: 208.
8. Enciso E., Costela A., Garcia-Moreno I., Martin V. and Sastre R. Conventional Unidirectional Laser Action Enhanced by Dye Confined in Nanoparticle Scatters. *Langmuir* 2010; 26: 6154.
9. Баснев Т.Т., Осико В.В. Новые материалы для ВКР-лазеров. *Успехи химии* 2006; 75(10): 939–955.
10. Zubov B.A., Peregudov G.B., Sushinsky M.M., Chirkov V.A., Shuvalov I.K. Наблюдение вынужденного комбинационного рассеяния света в кристаллических порошках. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики* 1967; 5(6): 188-189.
11. Gorelik V.S. and Sverbil P.P. Stimulated Raman Scattering in Microcrystalline Powder of Barium Nitrate. *Journal of Russian Laser Research* 2019; 40: 590.
12. Selden A.C. Albedo and gain threshold of a diffusive Raman random laser. *Opt. Comm.* 2011; 284: 4642.
13. Соколовская А.И., Кудрявцева А.Д., Бреховских Г.Л., Сушинский М.М. Влияние температуры на вынужденное комбинационное рассеяние света в веществах с различными постоянными Керра. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 1969; 57(4): 1160-1166.
14. Van Soest G., Poelwijk F.J. and Lagendijk A. 2002 Speckle experiments in random lasers. *Phys. Rev. E* 2002; 65 (4 Pt 2B): 046603.
15. Siddique M. et al. Time-resolved studies of stimulated emission from colloidal dye solutions. *Opt. Lett.* 1996; 21: 450.

### References

1. Letokhov V.S. 1968 Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Sov. Phys. JETP* 1968; 26: 835.
2. Consoli A. and Lopez C. Emission regimes of random lasers with spatially localized feedback. *Opt. Express* 2016; 24: 10912.

3. Shu-Weim, Chang et al. A White Random Laser. *Scientific Reports* 2018; 8: 2720.
4. Pichler K. et al. Random anti-lasing through coherent perfect absorption in a disordered medium. *Nature* 2019; 567: 351.
5. Cao H., Zhao Y., Ho S.T., Seelig E.W., Wang Q.H. and Chang R.P.H. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Phys. Rev. Lett.* 1999; 82: 2278.
6. Polson R.C. and Vardeny Z.V. Random lasing in human tissues. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 85: 1289.
7. Anglos D., Stassinopoulos A., Das R. N., Zacharakis G., Psyllaki M., Jakubiak R. et al. Random Laser Action in Organic—Inorganic Nanocomposites. *JOSA B* 2004; 21: 208.
8. Enciso E., Costela A., Garcia-Moreno I., Martin V. and Sastre R. Conventional Unidirectional Laser Action Enhanced by Dye Confined in Nanoparticle Scatters. *Langmuir* 2010; 26: 6154.
9. Basiev T.T. and Osiko V.V. New materials for SRS lasers. *Russian chemical reviews* 2006; 75: 847.
10. Zubov V.A., Peregodov G.V., Sushchinskii M.M., Chirkov V.A. and Shuvalov I.K. Observation of Stimulated Raman Scattering of Light in Crystalline Powders. *JETP Lett.* 1967; 5: 150.
11. Gorelik V.S. and Sverbil P.P. Stimulated Raman Scattering in Microcrystalline Powder of Barium Nitrate. *Journal of Russian Laser Research* 2019; 40: 590.
12. Selden A.C. Albedo and gain threshold of a diffusive Raman random laser. *Opt. Comm.* 2011; 284: 4642.
13. Sokolovskaya A.I., Kudryavtseva A.D., Brekhovskikh G.L. and Sushchinskii M.M. Effect of temperature on stimulated Raman scattering of light in substances with various Kerr constants *Soviet Physics JETP* 1970; 30: 633.
14. Van Soest G., Poelwijk F.J. and Lagendijk A. 2002 Speckle experiments in random lasers. *Phys. Rev. E* 2002; 65 (4 Pt 2B):046603.
15. Siddique M. et al. Time-resolved studies of stimulated emission from colloidal dye solutions. *Opt. Lett.* 1996; 21: 450.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ ОКСИД ТИТАНА/КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А.А. Кураптова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, anku21qwerty@gmail.com

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования электрофизических характеристик гетероструктуры пленка оксида титана на кремниевой подложке при облучении солнечным светом. Были исследованы распределение скоростей генерации и рекомбинации в структуре, зависимости концентрации носителей заряда (электронов и дырок), плотность электрического заряда на поверхности пленки, электрический потенциал на поверхности пленки, протекающие в структуре токи от длины волны падающего на пленку оксида титана излучения и типа проводимости кремниевой подложки, а также от энергии стехиометрического дефектного уровня  $Ti^{3+}$  в оксиде титана. Были построены энергетические диаграммы гетероструктуры для n- и p-типов проводимости кремниевой подложки. Было предложено объяснение отсутствия зависимости концентрации электронов и плотности электрического заряда на поверхности пленки в гетероструктуре с n-типом проводимости подложки от длины волны излучения.

**Ключевые слова:** оксид титан; кремний; гетероструктура; дефекты; фотокатализ.

## ELECTRONIC PROCESSES IN TITANIUM OXIDE/SILICON HETEROSTRUCTURE UNDER SUN RADIATION

Hanna Kuraptsova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, anku21qwerty@gmail.com

This work presents the results of computer simulation of the electrophysical characteristics of the heterostructure of a titanium oxide film on a silicon substrate under sun radiation. The dependences of the concentration of charge carriers (electrons and holes), the generation and recombination rates distribution in the structure, the electric charge density on the film surface, the electric potential on the film surface, currents flowing in the structure on the wavelength of the radiation incident on the titanium oxide film and the type of silicon conductivity as well as on the energy of the stoichiometric defect level  $Ti^{3+}$  in titanium oxide were investigated. The energy diagrams of the heterostructure were plotted for the n- and p-types of conductivity of the silicon substrate. The dependence of the surface charge density on the energy of the  $Ti^{3+}$  defects level in titanium oxide was observed. An explanation was proposed for the absence of the dependence of the electron concentration and the electric charge density on the film surface in a heterostructure with an n-type substrate conductivity on the radiation wavelength.

**Keywords:** titanium oxide; silicon; heterostructure; defects; photocatalysis.

### Введение

Широкозонные полупроводниковые оксиды металлов, такие как  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$  и другие, находят широко применение в разных областях: в очистке воды и воздуха, в том числе от тяжелых металлов и органических соединений, в солнечных батареях, фотокаталитическом разложении воды, производстве защитных покрытий, композитных строительных материалах, прозрачных контактах в солнечных батареях и оптических дисплеях и во многих других сферах [1, 2].

Из всех широкозонных оксидов металлов оксид титана  $TiO_2$  отличается налаженной технологией производства, возможностью получения разных структурных модификаций (рутил, брукит и анатаз), контроля в широком диапазоне его стехиометрического состава [3]. Анатаз проявляет наибольшую каталитическую активность по сравнению с другими модификациями.

В оксиде титана могут возникать различные дефектные состояния: вакансии кислорода, титана, пространственные де-

фекты и так далее. Энергия уровня дефектов оказывает влияние на электрофизические и оптические свойства материала. Большой вклад в проводимость оксида титана вносят атомы  $Ti^{3+}$  вызванные нарушением стехиометрии  $TiO_2$  [4].

### Материалы и методы исследования

Исследуемая гетероструктура представляла собой пленку оксида титана в модификации анатаза на кремниевой подложке. Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics. Энергетический уровень  $Ti^{3+}$  расположен ниже дна зоны проводимости на  $\Delta E_c = 0.2-0.8$  эВ.

Основные параметры материалов в данной структуре, использованные при моделировании, представлены в таблице (1) [5].

Табл. 1. Параметры материалов  
Tab. 1. Material parameters

Параметры материалов	Si	$TiO_2$
$E_g$ , эВ	1.124	3.2
$\chi_e$ , эВ	4.05	4.8
$\epsilon$	11.7	40
$\tau_n$ , МКС	10	0.024
$\tau_p$ , МКС	10	0.0023
$\mu_n$ , $cm^2/(V \cdot s)$	1450	4
$\mu_p$ , $cm^2/(V \cdot s)$	500	0.1

Оптические параметры материалов задавались таблично как действительная и мнимая части коэффициентов преломления [6, 7].

Степень легирования кремниевой подложки  $10^{17} cm^{-3}$  для n- и p-типов проводимости. Концентрация дефектов в объеме пленки оксида титана  $10^{16} cm^{-3}$ , на поверхности  $10^{12} cm^{-2}$ . Температура 300 К. Толщина пленки  $TiO_2$  100 нм.

### Результаты и их обсуждение

Были получены зависимости концентрации носителей заряда на поверхности пленки оксида титана от длины волны падающего излучения и глубины залегания уровней электронных ловушек для n- и p-типов проводимости кремниевой подлож-

ки (рис. 1). Концентрация дырок для длин волн излучения  $\lambda \geq 400$  нм незначительна и при любых длинах волн не зависит от энергии ловушечных состояний. Также концентрация электронов при n-типе проводимости подложки не зависит от  $\Delta E_c$  и длины волны излучения.

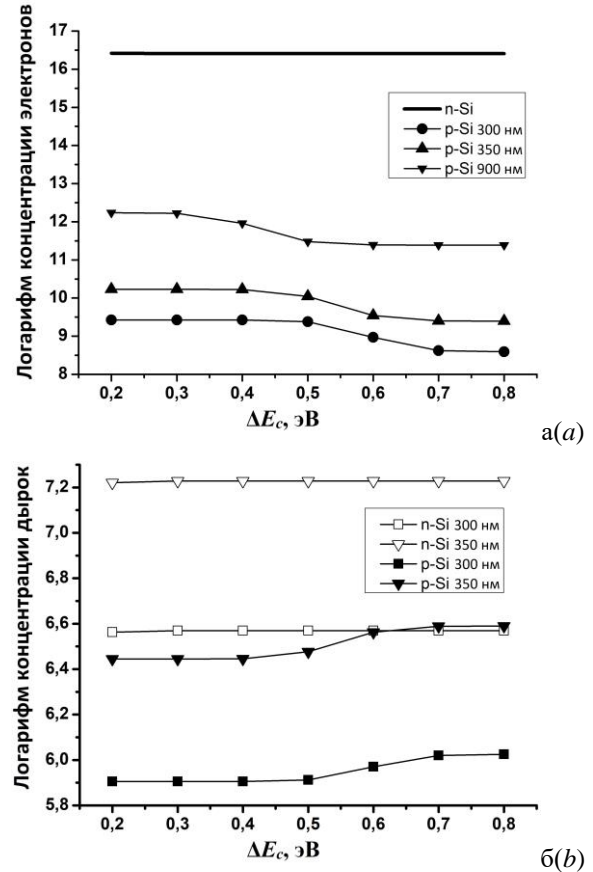


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов (а) и дырок (б) на поверхности пленки  $TiO_2$  от  $\Delta E_c$   
Fig. 1. Dependence of the logarithm of the concentration of electrons (a) and holes (b) on the surface of a  $TiO_2$  film on  $\Delta E_c$

Скорость генерации не зависит от энергии ловушечных состояний и типа проводимости кремниевой подложки, но в пленке  $TiO_2$  происходит при длине волны излучения  $\lambda < 400$  нм, а в кремниевой подложке при всех длинах волн. Рекомбинация сгенерированных излучением носителей заряда в структурах с n- и p-типами проводимости кремниевой подложки наблюдаются при длинах волн излучения  $\lambda < 400$  нм в пленке  $TiO_2$ , а при длинах волн  $\lambda \geq 400$  нм в кремниевой подложке. В то же время скорость рекомбинации в

пленке  $\text{TiO}_2$  на порядки меньше в структуре с подложкой p-типа, чем в структуре с подложкой n-типа.

Плотность электрического заряда на поверхности пленки оксида титана на кремниевой подложке p-типа проявляет определенную зависимость от длины волны излучения и энергии ловушек. Плотность поверхностного заряда при n-типе подложки положительная, не зависит от длины волны излучения, а ее величина составляет  $65 \text{ мКл/см}^2$ . Плотность заряда на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  на кремниевой подложке p-типа отрицательна и максимальна при энергии уровней дефектов в  $\text{TiO}_2$   $\Delta E_c = 0.2 - 0.5 \text{ эВ}$  ( $-85 \text{ мКл/см}^2$ ) и длине волны  $300 \text{ нм}$ . С ростом длины волны излучения область энергий ловушек, соответствующая максимальной величине поверхностного заряда, сокращается и при длине волны  $900 \text{ нм}$  составляет  $\Delta E_c = 0.2-0.3 \text{ эВ}$ . С увеличением  $\Delta E_c$  плотность поверхностного заряда снижается до значения  $-43 \text{ мКл/см}^2$  (рис. 2).

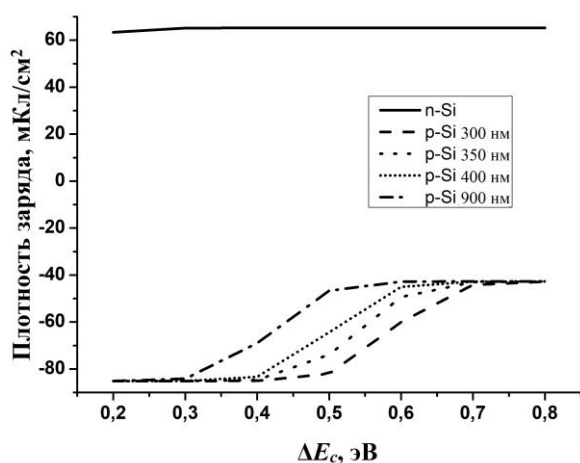


Рис. 2. Зависимость плотности поверхностного заряда от энергии дефектов в пленке  $\text{TiO}_2$  от  $\Delta E_c$   
Fig. 2. Dependence of the surface charge density on the defect energy in the  $\text{TiO}_2$  film on  $\Delta E_c$

Также от длины волны падающего излучения не зависит электрический потенциал поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  при n-типе проводимости кремниевой подложки. Отсутствие зависимости от длины волны можно объяснить потенциальным барьером конечной ширины и высотой  $0.17 \text{ эВ}$  для электронов при n-типе проводимости

кремниевой подложки (рис. 3а). Это препятствует электронам из кремниевой подложки n-типа переходить в область пленки  $\text{TiO}_2$ . Для случая кремния p- проводимости гетероструктура характеризуется наличием ступенчатого барьера (рис. 3б) высотой  $0.27 \text{ эВ}$ . В этом случае препятствия для перехода электронов, генерированных в кремнии в оксид титана, не возникает.

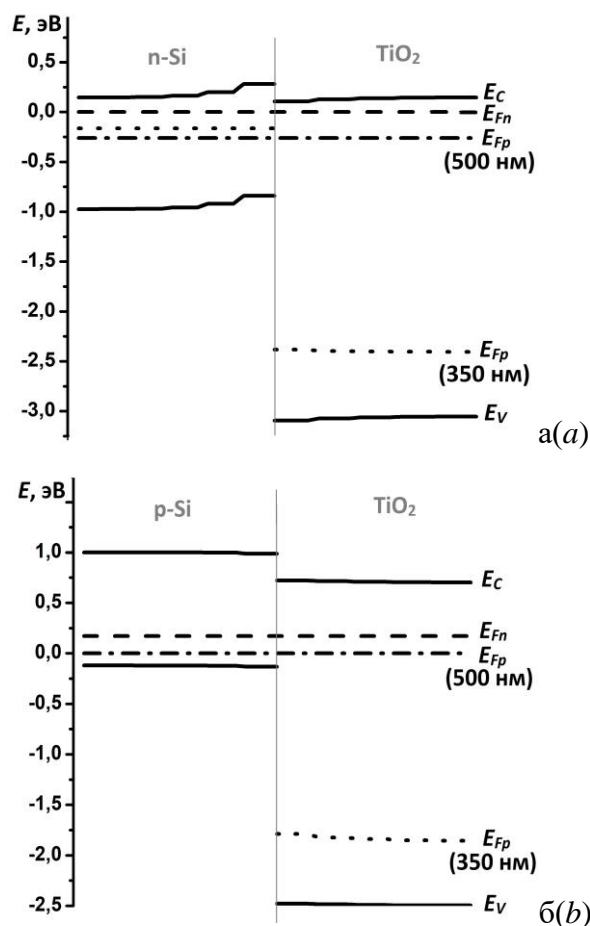


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ : а – n-Si; б – p-Si  
Fig. 3. Energy diagram of the  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  heterostructure: а – n-Si; б – p-Si

Таким образом, при p-типе проводимости кремниевой подложки электроны, генерированные в подложке при любой длине волны излучения, в отличие от структуры с n-типом кремниевой подложки влияют на плотность поверхностного заряда на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ . Наибольший ток наблюдается при  $\lambda=900 \text{ нм}$  и  $\Delta E_c=0.2 \text{ эВ}$  (рис. 4).

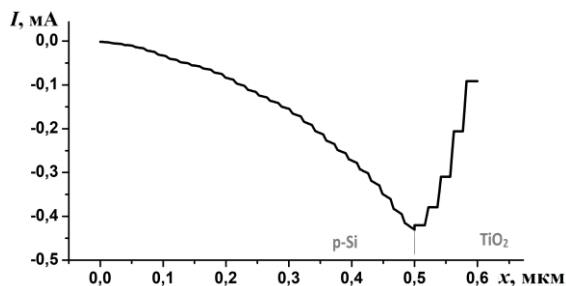


Рис. 4. Плотность электронного тока, протекающего в пленке  $\text{TiO}_2$  при  $\lambda=900$  нм и  $\Delta E_c=0.2$  эВ  
Fig. 4. Density of the electron current flowing in a  $\text{TiO}_2$  film at  $\lambda = 900$  nm and  $\Delta E_c=0.2$  eV

## Закключение

Результаты проведенного моделирования гетероструктуры  $\text{Si}/\text{TiO}_2$  продемонстрировали зависимость плотности заряда на поверхности пленки оксида титана от длины волны, падающего на пленку  $\text{TiO}_2$  излучения, типа проводимости кремниевой подложки и энергии уровней стехиометрических дефектов в  $\text{TiO}_2$ . Установленные закономерности показали, что в гетероструктуре  $\text{n-Si}/\text{TiO}_2$  возникает положительный заряд на поверхности пленки оксида титана, величина которого не зависит от длины волны излучения. В гетероструктуре  $\text{p-Si}/\text{TiO}_2$  возникает отрицательный заряд, величина которого зависит от длины волны излучения и глубины залегания ловушечных состояний в оксиде титана. Это позволяет управлять фотокаталитическими процессами на поверхности оксида титана в системах очистки от органических загрязнений.

## Библиографические ссылки

1. Иевлев В.М., Кушнев С.Б., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю., Овчинников О.В., Смирнов М.С. и др. Спектры поглощения тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана. *Физика и техника полупроводников* 2014; 48(7):875-884.
2. Хела Р., Боднарлова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа  $\text{TiO}_2$  в бетоне. *Строительные материалы* 2015; 2: 77-81.
3. Новопашин В.В., Скворцов Л.А., Скворцова М.И. Влияние нестехиометрии состава на оптические свойства пленок диоксида титана. *Оптический журнал* 2018; 85(12): 77-82.

4. Смирнова О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Дефектные структуры диоксида титана как каталитические центры. *Поверхность* 2017; 9(24): 44-56.
5. Ola O. Review of material design and reactor engineering on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for  $\text{CO}_2$  reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014; 24: 16-42.
6. Sarkar S., Gupta V., Kumar M., Schubert J., P.T. Probst, J. Joseph et al. Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019; 11: 13752-13760.
7. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2008; 92: 1305-1310.

## References

1. Ievlev V.M., Kushhev C.B., Latyshev A.N., Leonova L.Ju., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. i dr. Spektry pogloshheniya tonkih plenok  $\text{TiO}_2$ , sintezirovannyh reaktivnym vysokochastotnym magnetronnym raspyleniem titana [Absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  thin films synthesized by reactive high-frequency magnetron sputtering of titanium]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 2014; 48(7):875-884. (In Russian).
2. Hela R., Bodnarova L. Issledovanie vozmozhnosti testirovaniya jeffektivnosti fotokataliza  $\text{TiO}_2$  v betone [Study of the possibility of testing the efficiency of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis in concrete]. *Stroitel'nye materialy* 2015; 2: 77-81. (In Russian).
3. Novopashin V. V., Skvorcov L. A., Skvorcova M. I. Vliyanie nestehiometrii sostava na opticheskie svoystva pljonok dioksida titana [Influence of non-stoichiometry of the composition on the optical properties of titanium dioxide films]. *Opticheskij zhurnal* 2018; 85(12): 77-82. (In Russian).
4. Smirnova O.V., Grebenjuk A.G., Lobanov V.V. Defektnye struktury dioksida titana kak kataliticheskie centry [Defective structures of titanium dioxide as catalytic centers]. *Poverhnost'* 2017; 9(24): 44-56. (In Russian).
5. Ola O. Review of material design and reactor engineering on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for  $\text{CO}_2$  reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014; 24: 16-42.
6. Sarkar S., Gupta V., Kumar M., Schubert J., Probst P.T., Joseph J. et al. Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019; 11: 13752-13760.
7. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2008; 92: 1305-1310.

## РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА LO-ФОНОНАХ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ВБЛИЗИ ЭКСИТОННЫХ УРОВНЕЙ $A_{n=2}$ И $B_{n=2}$

Л.Е. Семенова

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, sl@kapella.gpi.ru*

Представлены результаты теоретического исследования гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) света на LO-фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$ . С применением теории возмущений учитывалось влияние сложной валентной зоны. Рассмотрено резонансное ГКР в кристалле ZnO.

**Ключевые слова:** гиперкомбинационное рассеяние; полупроводник; экситон.

## THE RESONANT SCATTERING OF LIGHT BY LO-PHONONS UNDER TWO-PHOTON EXCITATION NEAR THE $A_{n=2}$ AND $B_{n=2}$ EXCITON LEVELS

Ludmila 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 resonance with the  $A_{n=2}$  and  $B_{n=2}$  exciton levels in the wurtzite semiconductors is given. These levels are assumed to be closely lying. Influence of the complex structure of the valence band on them was taken into account by the use of the perturbation theory. The resonant HRS was considered in a ZnO crystal. Rough estimations performed have shown that allowance made for the complicated structure of the valence band can lead to an added feature on the frequency dependence of the HRS cross section.

**Keywords:** hyper-Raman scattering; semiconductor; exciton.

### Введение

Одним из методов исследования твердого тела является комбинационное рассеяние (КР) света. Гиперкомбинационное рассеяние (ГКР), которое происходит при поглощении двух фотонов, существенно дополняет возможности КР. Спектроскопия резонансного ГКР позволяет получать информацию не только о колебательной системе, но и об электронных переходах и механизмах рассеяния.

Представленная работа посвящена теоретическому исследованию ГКР света на продольных оптических (LO) фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней. В работах [1,2] было показано, что основной вклад в резонансное ГКР вносит последовательность про-

межуточных экситонных состояний  $s$ - $p$ - $s$ . Это ведет к росту интенсивности рассеяния при приближении удвоенной частоты возбуждающего излучения к резонансу с нижним  $2p$ -экситонным уровнем.

О теоретическом исследовании ГКР вблизи  $A_{n=2}$  уровня сообщалось в работе [3], где учитывалось с помощью теории возмущений влияние сложной структуры валентной зоны и анизотропии экситонной эффективной массы на волновые функции этого уровня. В некоторых кристаллах, например ZnO, уровни  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$  близко расположены [4]. В данной работе рассматривается ГКР вблизи экситонных уровней  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$  с учетом влияния на них сложной структуры верхней валентной зоны. Вследствие малости фотонных и фононных волновых векторов, предпо-



лагается, что в процессе рассеяния участвуют экситоны с волновым вектором  $K=0$ . Рассматривается внутризонное фрелиховское экситон-фононное взаимодействие в приближении нулевого волнового вектора фонона.

### Теоретическая модель

В полупроводниках  $A_2B_6$  структуры вюртцита, как известно, на краю поглощения наблюдаются три экситонные серии, которые появляются в результате перехода электрона с валентной зоны  $v$ , расщепленной на три близко-лежащие подзоны, в зону проводимости  $c$  [5]. Волновые функции валентной зоны были получены в работе [6] и даны в работе [7]. Экситонные состояния достаточно подробно рассматривались в работе [8]. Пренебрегая обменным взаимодействием и влиянием анизотропии кристалла на эффективную массу экситона, систему уравнений для волновых функций относительного электронно-дырочного движения  $\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  можно записать в виде [8, 9]:

$$\hat{H}_0 \chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) + \sum_{j'_h} \hat{V}_{j'_h j_h} \chi_{j_e j'_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = (E_\lambda - E_{j_e j_h}) \chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu_{j_e j_h}} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + U_{eh}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

и

$$\hat{V}_{j'_h j_h} = (1 - \delta_{j'_h j_h}) \times \left( -\frac{1}{m} \boldsymbol{\pi}_{j'_h j_h} \cdot \hat{\mathbf{p}} - D_{j'_h j_h}^{\beta\alpha} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \right). \quad (3)$$

Здесь  $\hat{p}_\alpha = -i\hbar \partial / \partial r_\alpha$ ,  $\boldsymbol{\pi}_{j'_h j_h}$  – матричный элемент оператора импульса,  $j_e$  и  $j_h$  обозначают состояния в зоне проводимости  $c$  и валентной зоне  $v$  соответственно,  $U_{eh}(\mathbf{r})$  – энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки,  $E_{j_e j_h} = E_{j_e} - E_{j_h}$ , где  $E_j$  – энергия  $j$ -й зоны в центре зоны Бриллюэна. Параметры эффективных масс  $D_{j'_h j_h}^{\alpha\beta}$  для  $j'_h \neq j_h$  можно записать в виде [8]:

$$D_{j'_h j_h}^{\alpha\beta} = \frac{1}{m^2} \sum_n \frac{\pi_{j'_h n}^\alpha \pi_{nj_h}^\beta}{E_{j'_h n}}. \quad (4)$$

Ненулевые параметры  $D_{j'_h j_h}^{\beta\alpha}$  можно определить для известной зонной структуры с помощью правил отбора.

Если пренебречь членами, связывающими различные подзоны ( $\hat{V}_{j'_h j_h} = 0$ ), то система уравнений (1) сводится к отдельным водородоподобным уравнениям, решения которых хорошо известны.

В данной работе были рассмотрены близко расположенные уровни  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$ . Влияние на них членов, связывающих подзоны  $A$  и  $B$ , учитывалось с применением теории возмущений. Соответствующие волновые функции  $\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  были записаны в виде:

$$\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell, m} a_{j_e j_h}^{(2\ell m)} \chi_{j_e j_h}^{(2\ell m)}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $\chi_{j_e j_h}^{(2\ell m)}(\mathbf{r})$  – водородоподобные волновые функции. Таким образом, были определены энергии и соответствующие им волновые функции нулевого приближения. В результате было получено два дополнительных уровня энергии  $E_1$  и  $E_2$ , которым соответствуют комбинации  $p$ -экситонных волновых функций  $A$  и  $B$  серий. Полученные выражения слишком громоздки и не приводятся здесь.

### Резонансное ГКР

Резонансное однофотонное ГКР описывается в 4-м порядке теории возмущений. В рассматриваемых резонансных условиях основной вклад в ГКР вносят процессы, которые описываются как двухфотонный дипольный переход на уровень энергии  $A_{n=2}$  или  $B_{n=2}$ , и непрямой переход в основное состояние. Далее учитываются только эти процессы рассеяния.

Так как двухфотонные дипольные переходы в экситоны  $s$ -типа, включают переходы в вышележащие зоны проводимости или более глубокие зоны валентности или слабо-запрещенные дипольные переходы [2,10-11], далее процессы ГКР,

включающие их, не учитываются. Предполагается, что при поглощении фотона происходит разрешенный дипольный переход в экситон,  $s$ -типа, а поглощение второго фотона сопровождается дипольным переходом между  $s$ - и  $p$ -экситонами одной серии.

В представленной работе рассматривается геометрия рассеяния, при которой возбуждающее излучение, поляризованное под углом  $\pi/4$  к оси  $x$ , распространяется вдоль оптической оси, а рассеянный свет направлен вдоль оси  $y$ . В этом случае последовательность промежуточных экситонных состояний  $s$ - $p$ - $s$  вносит вклад в ГКР, если рассеянное излучение поляризовано вдоль оси  $x$  ( $\epsilon_s||x$ ) [3].

В данной работе резонансное ГКР было рассмотрено с учетом полученных энергий и волновых функций нулевого приближения для  $\epsilon_s||z$ . Были выполнены приближенные оценки частотной зависимости сечения резонансного ГКР для кристалла ZnO, нижняя зона проводимости которого образована  $s$ -состояниями цинка, а верхняя валентная зона возникает из  $2p$  состояний атома кислорода и расщеплена на три подзоны [11]. Исследованию последовательности расположения этих подзон посвящено несколько публикаций [13-16]. В работах [14-16] было показано, что верхняя подзона имеет симметрию  $\Gamma_9$ .

При расчетах были использованы следующие параметры кристалла:  $\hbar\omega_{LO} = 0.0728$  эВ [17],  $E_{cv}^A = 3.4410$  эВ,  $E_{cv}^B = 3.4434$  эВ,  $R_A = 0.0631$  эВ,  $R_B = 0.0504$  эВ [4], где  $E_{cv}^{A,B}$  и  $R_{A,B}$  – ширина запрещенной зоны и экситонный ридберг для двух верхних подзон. Приведенные массы экситона были получены с учетом эффективных масс электрона и дырки, данных в работе [17]. Матричные элементы  $|R_{cv}|^2$  были вычислены при использовании приближения почти свободных электронов. Из измеренных в работе [15] сил осцилляторов, был найден коэффициент  $q_7^2 \sim 0.13$ , который определяет

часть волновых функций  $u_1$ , преобразующихся по неприводимому представлению  $\Gamma_1$ , в подзоне В. Подмешивание волновых функций  $u_6$ , соответствующих представлению  $\Gamma_6$ , в верхней подзоне А не учитывалось. При расчетах предполагалось, что основной вклад в  $D_{j_h j_h}^{\alpha\beta}$  вносят члены, связанные с дипольными переходами в нижнюю зону проводимости  $c$ .

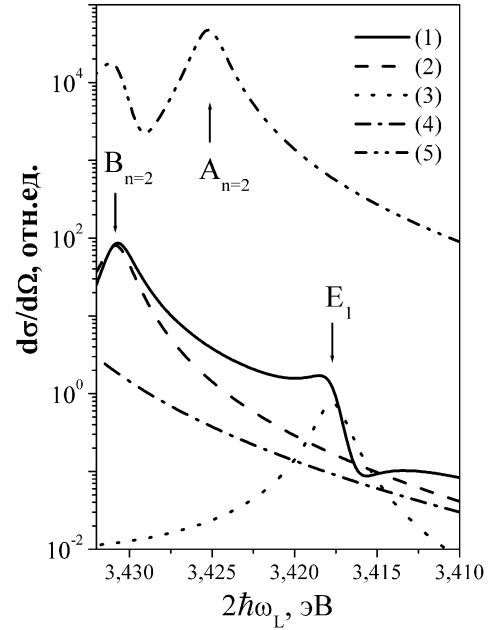


Рис. 1. Поперечное сечение резонансного ГКР света в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения

Fig. 1. The cross section of the resonant HRS of light as a function of the doubled energy of photons of exciting radiation

На рис. 1 показаны частотная зависимость сечения резонансного ГКР  $d\sigma/d\Omega$  (кривая 1), вычисленная для кристалла ZnO, а также вклады процессов рассеяния, связанных с двухфотонными переходами на уровни энергии  $B_{n=2}$ ,  $E_1$  и  $E_2$  (кривые 2, 3 и 4). Расчеты выполнены для ширины экситонных уровней  $\Gamma = 0.001$  эВ. Как видно из рисунка, на частотной зависимости сечения рассеяния ( $\epsilon_s||z$ ) при возбуждении вблизи уровня  $E_1$  наблюдается особенность.

Для сравнения на рисунке показан также вклад процесса ГКР, включающего двухфотонные переходы на уровни  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$ , при  $\epsilon_s||x$ , вычисленный для невозму-

щенных волновых функций (кривая 5).

Были выполнены оценки сечения ГКР в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения для различных ширин экситонных уровней  $\Gamma$ . Результаты представлены на рис. 2. Оценки показали, что особенность вблизи резонанса с уровнем  $E_1$  заметна только при малых величинах  $\Gamma$ .

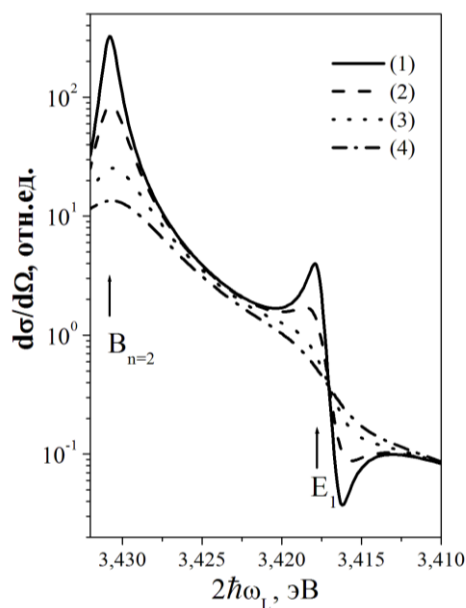


Рис. 2. Поперечное сечение резонансного ГКР света ( $\epsilon_S||z$ ). Кривые (1), (2), (3) и (4) вычислены для  $\Gamma=0.0005, 0.001, 0.002$  и  $0.003$  эВ соответственно  
Fig. 2. The cross section of the resonant HRS of light ( $\epsilon_S||z$ ). Curves (1), (2), (3) and (4) were calculated for  $\Gamma=0.0005, 0.001, 0.002$ , and  $0.003$  eV, respectively

## Заключение

В работе теоретически исследовано ГКР света на LO-фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи резонанса с близко расположенными экситонными уровнями  $A_{n=2}$  и  $B_{n=2}$ . На примере кристалла ZnO показано, что учет влияния сложной структуры верхней валентной зоны на эти уровни может привести к особенностям на частотной зависимости сечения резонансного ГКР.

## Библиографические ссылки/ References

- Garcia-Cristobal A., Cantarero A., Trallero-Giner C., Cardona M. Resonant hyper-Raman scattering in semiconductors. *Phys. Rev. B* 1998; 58(16): 10443-

10451.

- 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.
- Semenova L.E. Theoretical investigation of the hyper-Raman scattering in hexagonal semiconductors under two-photon excitation near resonance with the  $A_{n=2}$  exciton level. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018; 999: 012012.
- Mang A., Reimann K., Rubenacke St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.* 1995; 94(4): 251-254.
- Reynolds D.C. Excitons in II-VI compounds. in book: Edited by Sol Nudelman and S.S. Mitra. Optical properties of solids. New York: Plenum Press, 1969. P. 239-286.
- Gutsche E., Jahne E. Spin-orbit splitting of the valence band of wurtzite type crystals. *Phys. Stat. Sol.* 1967; 19(2): 823-832.
- Lew Yan Voon L.C., Willatzen M., Cardona M., Christensen N.E. Terms linear in  $k$  in the band structure of wurtzite-type semiconductors. *Phys. Rev. B* 1996; 53(16): 10703-10714.
- Denisov M.M., Makarov V.P. Longitudinal and transverse excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1973; 56(1): 9-59.
- Makarov V.P. On the theory of excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1971; 44(2): 475-488.
- Mahan G.D. Theory of two-photon spectroscopy in solids. *Phys. Rev.* 1968; 170(3): 825-838.
- Rustagi K.C., Pradere F., Mysyrowicz A. Two-photon absorption in Cu<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B* 1973; 8(6): 2721-2732.
- Ozgur U., Alivov Ya.I., Lui C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005; 98(4): 041301.
- Thomas D.G. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids* 1960; 15(1-2): 86-96.
- Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Litton C.W., Cantwell G., Harsch W.C. Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B* 1999; 60(4): 2340-2344.
- Gil B. Oscillator strengths of A, B, and C excitons in ZnO films. *Phys. Rev. B* 1999; 60(20): 201310.
- Hazu K., Chichibu S.F., Adachi S., Sota T. Valence-band-ordering of strain-free bulk ZnO single crystal identified by four-wave-mixing spectroscopy technique. *J. Appl. Phys.* 2012; 111(9): 093522.
- Hanada T. Basic properties of ZnO, GaN, and related materials. In: Yao T., Hong SK (eds) Oxide and Nitride Semiconductors. Advances in Materials Research, vol. 12, Springer, Bernil, Heifelberg, 2009. P. 1-19.

## ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ АБЛЯЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е.М. Толстомятов

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси  
ул. Кирова 32а, 246050 Гомель, Беларусь, etolstopy@mail.ru*

Предложена модель комплексного процесса абляции политетрафторэтилена (ПТФЭ) пучком низкоэнергетических электронов и осаждения покрытий на твердых поверхностях из абляционного потока. Особенностью модели является учет двух каналов релаксации энергии возбуждения электронных систем макромолекул: 1) диссоциативной релаксации и 2) фононной релаксации. Первый канал приводит к диссоциации молекулярных цепей в произвольных местах, в результате чего образуются радикальные фрагменты различных размеров. Главной особенностью модели является учет повышенной роли второго канала в абляционных процессах, который в условиях высоких мощностей поглощенной дозы приводит к нагреву и цепному разложению на дифторкарбен макрорадикалов, образованных первым каналом, а также к испарению крупных радикальных фрагментов (олигомеров). В результате этих процессов образуется абляционный поток, состоящий из дифторкарбена (после реакций в газовой фазе – тетрафторэтилена) и олигомеров. Олигомеры-радикалы при осаждении на поверхности кристаллизуются и теряют подвижность и способность к взаимной ре-полимеризации, но способны присоединять подвижные низкомолекулярные компоненты, в том числе тетрафторэтилен при конверсии его в бирадикальное состояние. Модель объясняет высокую скорость формирования покрытий за счет конденсации олигомеров, составляющих основную массу покрытий.

Модель применима также к процессам абляции ПТФЭ излучением УФ лазеров.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен; электронно-лучевая абляция; молекулярный поток; бирадикальный олигомер; дифторкарбен; покрытие.

## ELECTRON-BEAM ABLATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE FOR THIN COATINGS DEPOSITION

Eugene Tolstopiatov

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,  
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, etolstopy@mail.ru*

The complex model of processes during irradiation of polytetrafluoroethylene with low energy electrons (1...10 keV) in the ablative mode is developed. The primary process of interaction is excitation of electron systems of some structural groups localized in arbitrary places of molecular chains. De-excitation of these states occurs through the two parallel channels: 1) dissociative relaxation and 2) energy conversion into phonons that leads to heating. The result of the first channel is the macromolecule chain fragmentation that leads to the appearance of oligomeric diradical fragments. The main feature of the model is accounting for the significant role of the phonon relaxation resulting in heating that launches the chain decay with the difluorocarbene splitting from the radical ends. Simultaneously heating performs the oligomeric fragments evaporation. It is possible if the heat of generation (at high dose rate) exceeds the intensity of the heat sink to the target volume and the energy loss due to endothermic process of the chain decay and the heat of vaporization of the oligomeric fragments.

Thus, the ablation flow consists of oligomeric fragments (fluoro-paraffines) of up to 2500 Da molecular mass and difluorocarbene diradicals that react with each other in the gas phase to produce tetrafluoroethylene  $C_2F_4$ . The oligomeric fragments condense on the solid surfaces and after a short time crystallize and lose their mobility. After it the only possible chemical interaction is attachment the TFE molecules to the radical ends. It explains the high rate of coating formation that consists mainly of condensed oligomeric fragments.

The model is applied also to polytetrafluoroethylene ablation by UV lasers which radiation also excites electron systems of some structural groups of macromolecule.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene; electron-beam ablation; molecular flow; diradical oligomer; difluorocarbene; coating.

### Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – термо-

пластичный полимер с уникальными электрофизическими, антифрикционными

и антиадгезионными свойствами, термо- и химстойкостью, гидрофобностью. В силу своих особенностей практически единственным методом переработки его в изделия является монолитизация из порошкового состояния путем прессования с последующим спеканием в блоки, которые обрабатываются резанием. Однако этот метод непригоден для формирования тонкослойных покрытий микронных и субмикронных толщин. В таких случаях используются методы осаждения покрытий из молекулярных потоков продуктов абляции ПТФЭ при воздействии интенсивных ионных [1] и электронных [2] пучков, УФ лазерного [3] и синхротронного [4] излучений. Сравнение данных, имеющих в доступной литературе, показало, что каждый из отмеченных абляционных методов получения покрытий имеет свои особенности. Метод электронно-лучевой абляции (ЭЛА) обеспечивает наибольшую скорость формирования покрытия и высокий коэффициент использования материала – в покрытие переходит более 50 % материала мишени, что значительно выше, чем при любом другом методе.

Во всех отмеченных методах, кроме ионного распыления, контролирующим фактором образования молекулярного потока является высокотемпературный нагрев, обеспечивающий испарение продуктов разложения полимера. При чисто пиролитическом разложении ПТФЭ молекулярный поток образуют молекулы тетрафторэтилена (ТФЭ)  $C_2F_4$ , и только при нагреве выше 1100 К в потоке в небольшом количестве (до 12-16 %) появляются более тяжелые фракции [5]. На основании этих данных сформировалось представление, что покрытия из потока ЭЛА формируются исключительно за счет полимеризации ТФЭ. При этом игнорируются экспериментальные факты, что даже в самых благоприятных режимах плазменной полимеризации чистого ТФЭ скорость роста покрытий не превышает единиц нм/с [6]. В то же время при ЭЛА ПТФЭ скорость роста покрытий в некоторых эксперимен-

тах оказалась на порядок выше и ограничена, по-видимому, лишь скоростью откачки газообразных продуктов, обеспечивающей режим работы электронной пушки по давлению газов.

Отмеченные противоречия свидетельствуют о более сложных процессах в мишени и в осаждаемом слое, чем простая деполимеризация макромолекул и реполимеризация мономера на поверхностях.

## Результаты и их обсуждение

Предложенная модель комплексного процесса «электронно-лучевая абляция – пленкообразование» может быть описана блок-схемой, представленной на рис. 1.

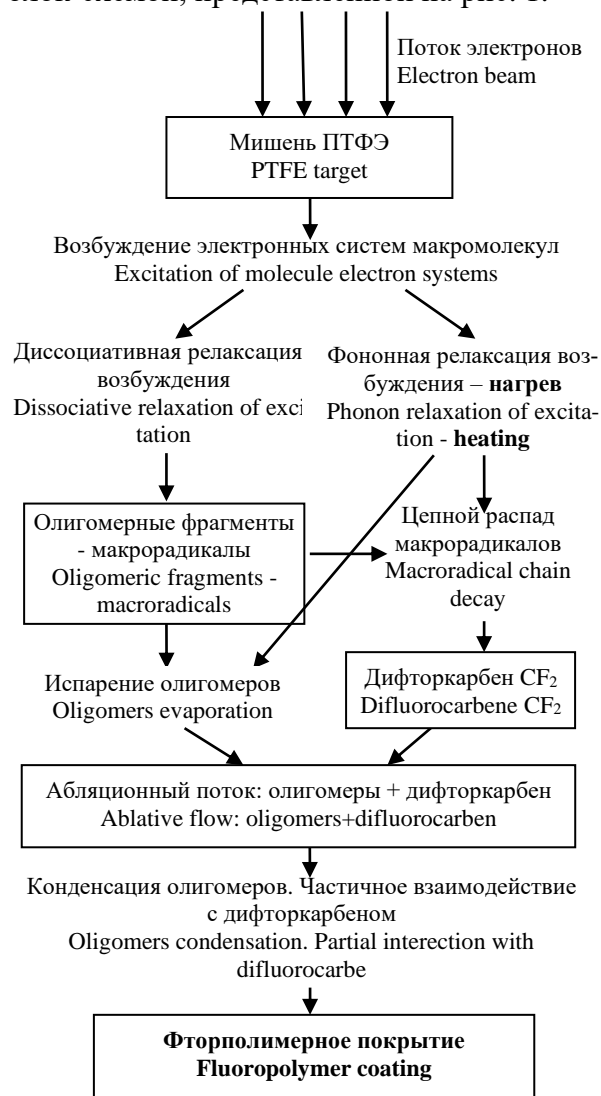


Рис. 1. Блок-схема процесса «электронно-лучевая абляция – пленкообразование»  
Fig. 1. Block diagram of the process "electron beam ablation - film formation"

Воздействие электронов первоначально приводит к возбуждению какого-либо электронного уровня в произвольной части макромолекулы. Релаксация возбуждения протекает по одному из двух механизмов: 1 – через диссоциацию наименее прочной химической связи (скелетной С–С); 2 – через конверсию энергии электронного возбуждения в энергию фононов – тепловых колебаний макромолекулы. При первом процессе образуются макро-радикалы – молекулярные фрагменты с меньшей молекулярной массой и неспаренным электроном на конце. Прочность ближайшей к этому концу скелетной связи макромолекулы оказывается существенно пониженной по сравнению с внутренними скелетными связями. По данным теоретического расчета [7] она составляет 184 кДж/моль, при том, что энергия скелетной связи вдали от радикального конца составляет 359 кДж/моль. По этой причине при повышенной температуре происходит селективный разрыв этой связи с выделением дифторкарбена (ДФК)  $\text{CF}_2$  и воспроизведением радикала меньшей молекулярной массы. Воздействие температуры на срединные связи не может привести к их диссоциации из-за большей прочности. При дальнейшем воздействии температуры процесс селективной диссоциации прирадикальной связи повторяется многократно. Образованные при этом химически активные частицы дифторкарбена взаимодействуют друг с другом в газовой фазе с образованием мономера  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

Температура поверхностного слоя облучаемой мишени генерируется путем фононной релаксации возбужденных электронных состояний – процесса, идущего одновременно и параллельно с диссоциативной релаксацией. Выделяющаяся тепловая энергия уносится абляционным потоком и отводится в объем мишени теплопередачей.

При термическом разложении ПТФЭ возбуждение электронных систем не происходит, протекает только термическая

диссоциация с образованием макро-радикалов, которые подвергаются цепному распаду на ДФК. При ЭЛА действие канала диссоциативной релаксации электронного возбуждения генерирует разрывы скелетных связей в произвольных местах макромолекулярных цепей. В результате образуется большое количество молекулярных фрагментов различной длины, которые вследствие образования радикальных концов попадают под действие термического цепного распада с образованием ДФК. Как только размер (масса) фрагмента достигает определенной величины, становится возможным его испарение без разложения под действием температуры. Так, при лазерной абляции ПТФЭ масс-спектрометрически зарегистрированы фрагменты с массой до 800 Да [8]; качественная оценка дает и наличие более тяжелых компонентов в потоке – более 2500 Да, а некоторые теоретические оценки – около 4000. Таким образом формируется абляционный поток, состоящий из олигомерных фрагментов-бирадикалов (фторпарафинов, ФП) и дифторкарбена, который в газовой фазе конвертируется в тетрафторэтилен (ТФЭ).

При попадании на твердые поверхности бирадикалы фторпарафина конденсируются, а молекулы ТФЭ частично адсорбируются. Подвижная молекула ТФЭ может присоединяться к концевым радикалам фторпарафина, наращивая его молекулярную массу и воспроизводя радикал. Однако из-за низкой молекулярной массы ТФЭ эффект прибавки массы покрытия при этом невелик. Непрореагировавшие на поверхности молекулы ТФЭ десорбируются. Значительно больший вклад в рост покрытия способны вносить бирадикалы фторпарафина, имеющие большую молекулярную массу. Однако с ростом длины цепочек ФП способность их к взаимному химическому взаимодействию снижается, поскольку сконденсированные и закристаллизованные фторпарафины теряют подвижность и «запечатываются» последующими сконденсированными из

абляционного потока слоями.

Оценивая способность фторпарафинов формировать покрытия без дополнительной полимеризации, следует отметить, что, например, фторпарафин марки ППУ-180 имеет температуру плавления 180 °С и испаряется при температуре около 300°С [9]. Таким образом, этот фторпарафин способен формировать твердое покрытие при конденсации на поверхностях с температурой ниже 180 °С, а при дополнительном взаимодействии с ТФЭ – и более высокой.

В рамках предложенной качественной модели можно оценить влияние различных факторов на ход процесса «абляция – пленкообразование». Так, например, при низкой интенсивности электронного пучка и интенсивном теплоотводе в объем мишени можно ожидать низкую скорость абляции и пониженную молекулярную массу конденсата на поверхности, поскольку вклад диссоциативной релаксации будет высоким, а температура поверхностного слоя низкой, достаточной для испарения лишь низкомолекулярных ФП иДФК. Таким образом, покрытия, сформированные ЭЛА ПТФЭ, имеют олигомерную молекулярную массу, возможно, в небольшой степени повышенную благодаря взаимодействию с ТФЭ на поверхности конденсации.

В представленной частной модели не учитываются эффекты, связанные с электрофизическими процессами (зарядкой мишени электронным пучком, отражением электронов, вторичной электронной эмиссией, уносом заряда продуктами абляции, особенностями осаждения заряженных частиц на поверхностях, и т.п.). Эти процессы влияют на мощность, вводимую в мишень и глубину проникновения электронов в нее. Модель, включающая и электрофизические процессы, значительно сложнее и требует наличия многих экспериментальных данных, однако принципиальных выводов о составе абляционного потока и механизме пленкообразования она не меняет.

## Заключение

Предложенная качественная модель электронно-лучевой абляции политетрафторэтилена объясняет многие экспериментальные результаты, считавшиеся ранее противоречивыми. Из нее следует, что абляционный поток при облучении ПТФЭ интенсивным пучком низкоэнергетичных электронов не является мономолекулярным, а состоит из дифторкарбена / тетрафторэтилена, являющегося продуктом термического цепного распада макро-радикалов, и олигомерных бирадикальных фрагментов цепей ПТФЭ (фторпарафинов). Последние являются конденсируемыми на поверхностях, кристаллизуются и образуют основную массу формируемого покрытия с небольшим вкладом полимеризации низкомолекулярных компонентов потока на олигомерных радикалах.

Следует также отметить, что предложенная модель применима и к другим методам абляции ПТФЭ, таким, как УФ лазерная абляция, абляция синхротронным и рентгеновским излучениями. Такой вывод основан на том, что эти воздействия также основаны на возбуждении электронных систем макромолекул и внутреннем фотоэффекте, образующем электроны. Последующие за этими стадиями подпадают под схему предложенной модели со всеми вытекающими последствиями и снимают вопросы о механизме формирования покрытий ПТФЭ абляционными методами, кроме низкотемпературных пиролизических и нерезонансной ИК лазерной абляции.

Модель также применима к электронно-лучевой абляции других полимеров, макромолекулы которых обладают свойством значительного понижения прочности скелетной связи после первичной диссоциации.

## Библиографические ссылки

1. Morrison D.T., Robertson T. RF sputtering of plastics. *Thin Solid Films* 1973; 15(1): 87–101.
2. Wilde W. De. Evaporation of polytetrafluoroethylene by electron bombardment of the bulk material. *Thin Solid Films* 1974; 24(1): 101–111.



3. Ueno Y., Fujii T., Kannari F. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation. *Applied Physics Letters* 1994; 65(11): 1370-1372.
4. Inayoshi M., Ito M., Hori M., Goto T., Hiramatsua M. Formation and micromachining of Teflon fluorocarbon polymer film by a completely dry process using synchrotron radiation. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1999; 173: 949-956.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. англ. Москва: Мир; 1967. 328 с.
6. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. Пер. с. англ. Москва: Мир; 1988. 376 с.
7. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* 1962; 27(10): 3425-3430.
8. John S.R., Langford S.C., Dickinson J.T. Ablation mechanism of PTFE under 157 nm irradiation. *Applied Physics A*; 92(4): 981-985.
9. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе. *Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ"* 2017; (2): <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2017&num=2>.
10. Morrison D.T., Robertson T. RF sputtering of plastics. *Thin Solid Films* 1973; 15(1): 87-101.
11. Wilde W. De. Evaporation of polytetrafluoroethylene by electron bombardment of the bulk material. *Thin Solid Films* 1974; 24(1): 101-111.
12. Ueno Y., Fujii T., Kannari F. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation. *Applied Physics Letters* 1994; 65(11): 1370-1372.
13. Inayoshi M., Ito M., Hori M., Goto T., Hiramatsua M. Formation and micromachining of Teflon fluorocarbon polymer film by a completely dry process using synchrotron radiation. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1999; 173: 949-956.
14. Madorsky S.L. Thermal degradation of organic polymers. New York-London-Sydney: Interscience Publishers; 1964. 315 p.
15. Yasuda H. Plasma Polymerization. Orlando: Academic Press; 1985. 321 p.
16. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* 1962; 27(10): 3425-3430.
17. John S.R., Langford S.C., Dickinson J.T. Ablation mechanism of PTFE under 157 nm irradiation. *Applied Physics A*; 92(4): 981-985.
18. Nefyodov N.I., Khaskov M.A., Petrova A.P., Bouzник V.M. Study of the thermal properties of fluorinated paraffins and hydrophobic coatings on their base. *Electronic scientific journal "Proceedings of VIAM"* 2017; (2): <http://viam-works.ru/en/articles?year=2017&num=2>.

## References

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ГРАФЕН/КРЕМНИЙ К ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Г. Трафименко, А.Л. Данилюк, С.Л. Прищепа  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,  
evdokimovithi@gmail.com, danilyuk@bsuir.by, prischepa@bsuir.by

Представлены результаты моделирования электрофизических параметров гетероструктуры графен/кремний n-типа при облучении солнечным светом: напряжение холостого хода, концентрация электронов и квантовая емкость графена в зависимости от интенсивности излучения. Установлен эффект стабилизации параметров графена при снижении интенсивности излучения при условии ограничения тока генерированных светом дырок в объеме кремния. Показано, что эффект проявляется при работе выхода графена не более 4.8 эВ и плотности тока дырок в объеме кремния не более 1-2.5 мА/см<sup>2</sup>. Эффект объясняется стабилизацией напряжения холостого хода и обусловлен эффективным разделением неравновесных носителей заряда в обедненном слое кремния.

**Ключевые слова:** гетероструктура; графен; кремний; фотодетектор; солнечное излучение.

## SENSITIVITY OF ELECTROPHYSICAL PARAMETERS GRAPHENE / SILICON HETEROSTRUCTURE TO RADIATION INTENSITY

A.G. Trafimenko, A.L. Danilyuk, S.L. Prischepa  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus,  
evdokimovithi@gmail.com, danilyuk@bsuir.by, prischepa@bsuir.by

The results of modeling the electrophysical parameters of the graphene/n-type silicon heterostructure under solar irradiation are presented: the open circuit voltage, electron concentration and quantum capacitance of graphene, depending on the radiation intensity and the graphene work function. The dependences of the open circuit voltage, electron concentration in graphene, and its quantum capacitance on the radiation intensity and the graphene work function are calculated using the developed model for the case of the absence of the total current in the graphene/silicon heterostructure when exposed to sunlight. The effect of stability of the open circuit voltage and the electrophysical parameters of graphene with a decrease in the radiation intensity by more than 10 times is established, provided that the current density of holes in the silicon volume does not exceed 1-2.5 mA/cm<sup>2</sup>. With an increase in the current density of holes in the volume of silicon, the range of stabilization of the open circuit voltage and graphene parameters decreases and at a current density of holes in the volume of silicon of 20 mA/cm<sup>2</sup> is only 25 % of the maximum radiation intensity. It is shown that the effect manifests itself when the graphene work function is no more than 4.8 eV. This effect, in our opinion, is determined by the following reasons. The absence of a significant outflow of holes into the silicon volume, which contributes to the effective separation of nonequilibrium charges in the depleted silicon region. The absence of the influence of the concentration of equilibrium holes on the charge of the depleted silicon layer, which contributes to the stabilization of the electric field strength in the depleted silicon layer. The established effect can be applied to the creation of highly sensitive photodetectors, as well as for metrological applications.

**Keywords:** heterostructure; graphen; silicon; photodetector; sunlight.

### Введение

Гетероструктуры графен/кремний активно исследуются с целью создания фотодетекторов [1, 2]. Их важным преимуществом является возможность получения

высокой чувствительности за счет электронных свойств графена. Быстрый отклик возможно получить из-за высокой подвижности носителей заряда в графене. Поэтому в фотодетекторах графен ис-

пользуется не только как прозрачный контактный материал, но и как проводящий канал, повышающий чувствительность сенсора [3, 4]. Несмотря на существенный прогресс в достижении экспериментальных результатов по чувствительности и быстродействию фотодетекторов с использованием графена в фотодетекторах остается еще ряд невыясненных вопросов, связанных с пониманием механизмов токопереноса, взаимосвязи электрофизических параметров графена и кремния, а также проявления специфических свойств графена в условиях освещения и генерации носителей заряда в кремнии.

В этом плане вопросы, связанные с электропроводностью графена, находящегося на легированном кремнии, не вполне разработаны. При непосредственном контакте графена с кремнием возникает барьер Шоттки, и изменяются электрофизические параметры графена в зависимости от его работы выхода и типа проводимости кремния. Меняется электрохимический потенциал графена, концентрации электронов и дырок, квантовая емкость, что оказывает существенное влияние на токоперенос в графене.

Для моделирования характеристик фотодетекторов возникает необходимость исследовать влияние свойств кремния, на поверхности которого находится графен, на изменения электрофизических параметров графена в условиях воздействия излучения. В данной работе рассмотрена гетероструктура графен/кремний n-типа при комнатной температуре и солнечном облучении и определены закономерности влияния интенсивности излучения и параметров материалов на напряжение холостого хода, концентрацию электронов в графене и квантовую емкость.

### Модель

Гетероструктура графен/кремний характеризуется наличием барьера Шоттки, возникающего из-за разности работ выхода этих материалов. При облучении возникает разность электрохимических по-

тенциалов для электронов и дырок. Для кремния n-типа в его обедненном слое электрохимический потенциал электронов практически равен его химическому потенциалу в объеме, а для дырок сдвигается на величину разности потенциалов, обусловленной освещением. При отсутствии тока в гетероструктуре его величина соответствует напряжению холостого хода  $V_{oc}$  (open circuit voltage). В отсутствии освещения, обедненный слой кремния имеет положительный заряд, а графен получает избыток электронов для создания электронейтральности гетероструктуры в целом. В этом случае происходит сдвиг электрохимического потенциала графена на величину, соответствующую избытку электронов. Для случая концентрации доноров в кремнии  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , работы выхода графена 4.7-4.9 эВ, избыток электронов в кремнии соответствует сдвигу электрохимического потенциала порядка 0.05 эВ. В условиях облучения возникает разность потенциалов, равная в данном случае напряжению холостого хода  $V_{oc}$ , которое также способствует дальнейшему сдвигу электрохимического потенциала графена. Таким образом, для оценки изменения проводимости графена необходимо найти изменение концентрации электронов в нем при освещении при напряжении  $V_{oc}$ . Для нахождения  $V_{oc}$  рассматривается равенство нулю суммарного тока электронов и дырок в кремнии при освещении [5]. Исходя из этого условия находятся распределения напряженности электрического поля и концентрации неравновесных дырок  $p$  в обедненной области кремния. В данной работе используем разработанную нами модель, учитывающую процессы поверхностной рекомбинации, а также баланс дырок на границе обедненной области кремния и его нейтральной области [5]. Согласно этой модели:

$$V_{oc} = - \int_0^w dz \frac{D' (dp/dz) - \mu' E_0 p}{\mu_n n_0 + \mu_p p_0 + \mu' p} \quad (1)$$

где  $\mu' = \mu_n (\tau_n / \tau_n) + \mu_p$ ,  $w$  – протяжен-

ность обедненного слоя кремния,  $n_0$ ,  $p_0$  – равновесные концентрации электронов и дырок,  $E_0$  – напряженность электрического поля в кремнии, создаваемая равновесным распределением заряда,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  – подвижности электронов и дырок в кремнии,  $D' = D_n(\tau_n/\tau_p) - D_p$ ,  $D_n$ ,  $D_p$  – коэффициенты диффузии электронов и дырок в кремнии,  $\tau_n$ ,  $\tau_p$  – время жизни электронов и дырок в кремнии,  $z$  – координата, нормальная к границе раздела графен/кремний.

Распределение концентрации неравновесных дырок определяется из условия равенства нулю суммарного тока электронов и дырок в кремнии (см. [5]).

В качестве граничного условия рассматриваем выражение для тока дырок при  $z=0$  и  $z=w$

$$J_p(0) = qS_p p_s = J_{pw} - q \int_0^w G(z) dz \quad (2)$$

где  $p_s$  – концентрация неравновесных дырок на поверхности кремния,  $G = G_0 \exp(-\alpha z)$  – темп генерации неравновесных носителей заряда в кремнии,  $\alpha$  – коэффициент поглощения излучения,  $S_p$  – скорость поверхностной рекомбинации,  $J_{pw}$  – плотность тока дырок на границе нейтрального и обедненного слоев кремния  $J_{pw}$ ,  $q$  – элементарный заряд.

Концентрация электронов  $n_e$ , дырок  $n_h$  и квантовая емкость  $C_Q$  графена определяются в виде [6]

$$n_e(\mu) = \int_0^{+\infty} g_{2D}(\varepsilon) f(\varepsilon - \zeta - U) d\varepsilon \quad (3)$$

$$n_h(\mu) = \int_{-\infty}^0 g_{2D}(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon - \zeta - U)] d\varepsilon \quad (4)$$

$$C_Q = q \partial(n_e - n_h) / \partial(\zeta - U) \quad (5)$$

где  $g_{2D}$  – плотность состояний графена,  $\zeta$  – химический потенциал графена в отсутствии освещения,  $U = -q\phi$  – электростатическая энергия, возникающая в графене при освещении за счет генерации неравновесных носителей заряда в кремнии,  $\phi$  – электростатический потенциал,  $f$  – функция Ферми-Дирака.

## Результаты и их обсуждение

Для расчетов использовались следующие

параметры: концентрация доноров  $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , работа выхода графена  $F_G = 4.65 - 4.9 \text{ эВ}$ , электронное сродство для кремния  $\chi = 4.05 \text{ эВ}$ , ширина запрещенной зоны кремния  $\varepsilon_g = 1.12 \text{ эВ}$ , подвижность электронов в кремнии  $800 - 1500 \text{ см}^2/(\text{В с})$  и дырок  $300 - 450 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , собственная концентрация носителей  $1.45 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , время жизни электронов  $5 - 10 \text{ мкс}$  и дырок  $1 - 5 \text{ мкс}$ ,  $G_0 = (0.01 - 2) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ ,  $\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{2D} = 2\varepsilon/[\pi(\hbar v_0)^2]$ . Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка,  $v_0 = 10^6 \text{ м/с}$  – скорость Ферми в графене. Длина волны излучения  $\lambda = 400 - 500 \text{ нм}$ .

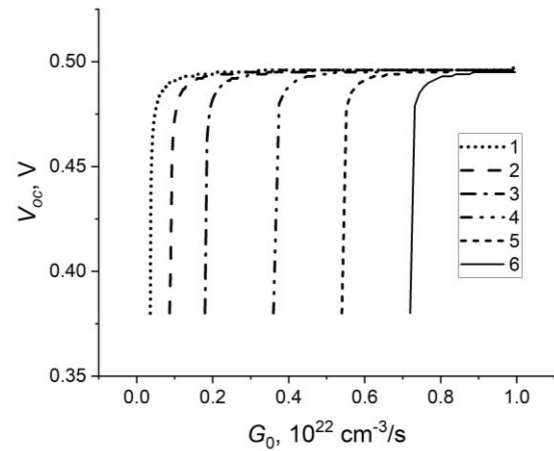


Рис. 1. Зависимость напряжения холостого хода от интенсивности излучения  $G_0$  при различных плотностях тока дырок в объеме кремния: 1 мА/см<sup>2</sup> (1), 2.5 мА/см<sup>2</sup> (2), 5 мА/см<sup>2</sup> (3), 10 мА/см<sup>2</sup> (4), 15 мА/см<sup>2</sup> (5), 20 мА/см<sup>2</sup> (6)

Fig. 1. Open-circuit voltage versus radiation intensity  $G_0$  at different current densities of holes into the silicon bulk: 1 mA/cm<sup>2</sup> (1), 2.5 mA/cm<sup>2</sup> (2), 5 mA/cm<sup>2</sup> (3), 10 mA/cm<sup>2</sup> (4), 15 mA/cm<sup>2</sup> (5), 20 mA/cm<sup>2</sup> (6).

На рис. 1 приведены зависимости напряжения холостого хода  $V_{oc}$  от интенсивности излучения при  $F_G = 4.8 \text{ эВ}$  и изменении тока дырок в объеме кремния в диапазоне  $1 - 20 \text{ мА/см}^2$ . Как можно видеть, наблюдается эффект стабильности напряжения  $V_{oc}$  при уменьшении интенсивности более чем в 10 раз при условии, что величина плотности тока дырок в объеме кремния не превышает  $1 \text{ мА/см}^2$ . С ростом плотности тока дырок в объеме кремния диапазон стабилизации напряжения  $V_{oc}$  уменьшается и при плотности тока дырок  $J_{pw} = 20 \text{ мА/см}^2$  составляет только 25 %

максимальной величины интенсивности излучения.

На рис. 2 приведены зависимости концентрации электронов в графене при тех же значениях тока дырок в объем кремния. Как можно видеть, также наблюдается эффект стабильности  $n_e$  с уменьшением интенсивности излучения.

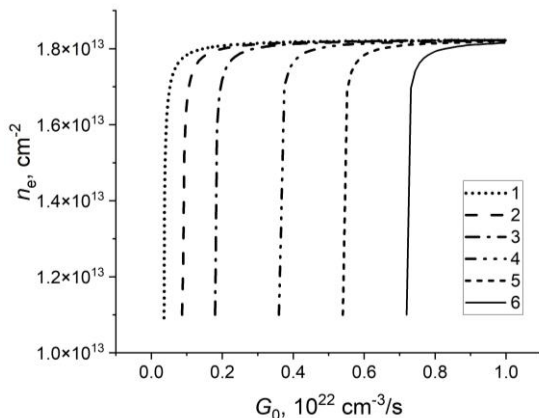


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов в графене от интенсивности излучения  $G_0$  при тех же плотностях тока дырок в объем кремния, что и на рис. 1

Fig. 2. Concentration of electrons in graphene versus radiation intensity  $G_0$  at the same current densities of holes into the silicon bulk as in Fig. 1

Аналогичные результаты получены для зависимости квантовой емкости от интенсивности излучения. Ее величина в области стабилизации составляет  $11 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  и характеризуется таким же ступенчатым видом.

Данный эффект на наш взгляд определяется несколькими причинами. Во-первых, отсутствием существенного оттока дырок в объем кремния, что способствует эффективному разделению неравновесных зарядов в обедненной области кремния, во-вторых, близостью концентрации генерированных дырок в обедненном слое (на поверхности кремния) к концентрации ионизированных доноров, что ведет к сохранению положительного заряда обедненного слоя при снижении темпа генерации неравновесных носителей заряда, в-третьих, снижением вклада в заряд обедненного слоя кремния концентрации равновесных дырок. В последнем случае концентрация равновесных дырок

не оказывает влияния на распределение заряда в обедненном слое и не влияет на эффективность разделения неравновесных носителей заряда. Поэтому и величина напряжения  $V_{oc}$  стабилизируется. Последний фактор начинает оказывать влияние при росте работы выхода графена.

Сочетание указанных факторов приводит к тому, что в определенной области интенсивности излучения напряжение холостого хода практически не меняется по причине стабилизации заряда обедненного слоя и незначительного изменения концентрации неравновесных дырок в нем из-за блокирования их оттока в объем кремния. Эти факторы способствуют также стабилизации электрофизических параметров графена, определяющих его проводящие свойства — электрохимическому потенциалу, концентрации носителей заряда, квантовой емкости. На рис. 2 приведены результаты расчета концентрации электронов  $n_e$  для графена, из которых видна стабилизация их значений в диапазонах интенсивностей излучения, определяемых плотностью тока дырок в объем кремния.

Подтверждением приведенного выше объяснения стабилизации электрофизических параметров в гетероструктуре графен/кремний n-типа служат результаты расчета напряжения холостого хода, квантовой емкости и концентрации электронов в графене при  $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и величине работы выхода графена 4.9 эВ. Их них следует, что имеющаяся для рассмотренного выше случая стабилизация параметров  $V_{oc}$ ,  $C_Q$ ,  $n_e$  отсутствует. В этом случае наблюдается изменение величин этих параметров с изменением интенсивности излучения по всему рассматриваемому диапазону изменения интенсивности излучения. Вызвано это влиянием концентрации равновесных дырок в обедненной области на распределение неравновесных дырок, что ведет к снижению эффективности разделения неравновесных зарядов и снижению  $V_{oc}$  с уменьшением интенсивности излучения.

При снижении работы выхода графена до 4.6-4.7 эффект стабилизации электрофизических параметров гетероструктуры графен/кремний сохраняется. Однако при этом снижается напряжение  $V_{oc}$  и, соответственно, значения  $C_Q$ ,  $n_e$ . В этом случае снижается потенциальный барьер на границе графен/кремний и, соответственно, возрастают темновые токи электронов и дырок, что требует дополнительных исследований.

### Заключение

Проведенное моделирование электрофизических параметров гетероструктуры графен/кремний (напряжения холостого хода, квантовой емкости и концентрации электронов в графене) показало, что при определенных условиях генерации носителей заряда и токопереноса возможен эффект стабилизации этих параметров при изменении интенсивности излучения. Этот эффект зависит от работы выхода графена и величины тока дырок из области генерации в объем кремния. Эффект возникает при ограничении тока дырок в объем кремния и величине работы выхода не более 4.8 эВ. Установленный эффект может быть использован для создания высокочувствительных фотодетекторов, а также для метрологических применений.

### Библиографические ссылки

1. Riazimehr S., Bablich A., Schneider D., Kataria S., Passi V., Yim Ch., et al. Spectral sensitivity of graphene/ silicon heterojunction photodetectors. *Solid-State Electronics* 2016; 115(Part B): 207-212.
2. Periyangounder D., Gnanasekar P., Varadhan P., He Jr-H., Kulandaivel J. High performance, self-powered photodetectors based on graphene/silicon Schottky junction diode. *Journal of Materials Chemistry C* 2018; 6(35): 9545-9551.
3. Scagliotti M., Salvato M., De Crescenzi M., Kovalchuk N.G., Komissarov I.V., Prischepa S.L. et al. Femtosecond light pulse response of photodetectors

based on Graphene/n-Si heterojunctions. *Carbon* 2019; 152: 643-651.

4. Scagliotti M., Salvato M., De Crescenzi M., Castrucci P., Kovalchuk N.G., Komissarov I.V., et al. 2D Carbon Material/Silicon Heterojunctions for Fast Response Self-Powered Photodetector. *International Journal of Nanoscience* 2019; 18(3,4): 1940088.
5. Трафименко А.Г., Данилюк А.Л. Электрофизические параметры графена на кремнии при облучении солнечным светом. В кн.: Оджаев В.Б., редактор. Сборник научных трудов IX Международной конференции «Материалы и структуры современной электроники». (14–16 октября 2020 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2020. С. 411-416.
6. Zebrev G.I. Graphene Field Effect Transistors: Diffusion-Drift Theory. 23 Chapter in Physics and Applications of Graphene-Theory. Ed. by S. Mikhailov. InTech, 2011. P.476–498.

### References

1. Riazimehr S., Bablich A., Schneider D., Kataria S., Passi V., Yim Ch., et al. Spectral sensitivity of graphene/ silicon heterojunction photodetectors. *Solid-State Electronics* 2016; 115(Part B): 207-212.
2. Periyangounder D., Gnanasekar P., Varadhan P., He Jr-H., Kulandaivel J. High performance, self-powered photodetectors based on graphene/silicon Schottky junction diode. *Journal of Materials Chemistry C* 2018; 6(35): 9545-9551.
3. Scagliotti M., Salvato M., De Crescenzi M., Kovalchuk N.G., Komissarov I.V., Prischepa S.L. et al. Femtosecond light pulse response of photodetectors based on Graphene/n-Si heterojunctions. *Carbon* 2019; 152: 643-651.
4. Scagliotti M., Salvato M., De Crescenzi M., Castrucci P., Kovalchuk N.G., Komissarov I.V., et al. 2D Carbon Material/Silicon Heterojunctions for Fast Response Self-Powered Photodetector. *International Journal of Nanoscience* 2019; 18(3,4): 1940088.
5. Trafimenko A.G., Danilyuk A.L. Elektrofizicheskie parametry grafena na kremnii pri obluchenii solnechnym svetom [Electrophysical parameters of graphene on silicon at solar irradiation]. V kn.: Odjaev V.B., redactor. Sbornik trudov IX Mezhdunarodnoj konferencii “Materialy i struktury sovremennoj elektroniki”. (14-16 oktyabrya 2020 goda), g. Minsk. Minsk: Izdatelskij centr BGU; 2020. S. 411-416. (In Russian).
6. Zebrev G.I. Graphene Field Effect Transistors: Diffusion-Drift Theory. 23 Chapter in Physics and Applications of Graphene-Theory. Ed. by S. Mikhailov. InTech, 2011. P.476–498.



## ПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ГРАФЕНОВОЙ НАНОСТРУКТУРЕ С ЗАТВОРОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.В. Фельшерук, А.Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 22013 Минск, Беларусь,  
felsheruk1994@gmail.com, danilyuk@nano-center.org

Представлены результаты моделирования коэффициентов распространения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) в однослойной графеновой наноструктуре с одним затвором в зависимости от приложенного перпендикулярно к плоскости графена магнитного поля и напряжения на затворе в терагерцевом частотном диапазоне (от 1 до 10 ТГц). Полученные частотные зависимости показали, что управлять коэффициентами распространения и поглощения ЭМИ графена можно путем изменения значения величин напряжения на затворе и приложенного магнитного поля. Наиболее существенное влияние магнитного поля на коэффициент распространения и отрицательную величину коэффициента поглощения наблюдается в частотном диапазоне вблизи 1 ТГц при значениях напряжения на затворе около 0,2 В. Увеличение напряжения и частоты ЭМИ ведет к потере усиления за счет плазмонов.

**Ключевые слова:** плазмон; графен; электромагнитное излучение; магнитное поле; затвор.

## PLASMONIC EFFECTS IN A GRAPHENE NANOSTRUCTURE WITH GATE IN A MAGNETIC FIELD

A.V. Felsharuk, A.L. Danilyuk

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, felsheruk1994@gmail.com; danilyuk@nano-center.org

The results of simulation of the coefficients of propagation and absorption of electromagnetic radiation (EMR) in a single-layer graphene nanostructure with one gate are presented, depending on the magnetic field applied perpendicular to the graphene plane and the gate voltage in the terahertz frequency range (from 1 to 10 THz). The obtained frequency dependences showed that it is possible to control the EMR propagation and absorption coefficients of graphene by changing the values of the gate voltage and the applied magnetic field. The most significant effect of the magnetic field on the propagation coefficient and the negative value of the absorption coefficient is observed in the frequency range near 1 THz at gate voltage values of about 0.2 V. An increase in gate voltage and frequency leads to a loss of gain due to plasmons.

It was found that in the region of magnetic fields with an induction of 2 T, the frequency dependences of the EMR propagation and absorption coefficients are nonmonotonic. The propagation coefficient is characterized by a minimum approximately equal to one at a frequency of 5-6 THz. The absorption coefficient in this case changes from negative values at a frequency of less than 5 THz to positive values at a frequency of more than 5 THz. In the region of increased magnetic fields with an induction of 10 T, the frequency dependences of the propagation and absorption coefficients become monotonic. In this case, the propagation coefficient increases to several hundred in the frequency range 1-2 THz and decreases to 10-20 in the range of 9-10 THz. The absorption coefficient is negative in the entire frequency range, decreasing in absolute value from  $-9 \cdot 10^4$  to  $-10^4 \text{ m}^{-1}$ .

**Keywords:** plasmon; graphene; electromagnetic radiation; a magnetic field; gate.

### Введение

В настоящее время считается установленным вывод, что на границе между проводником и диэлектриком возможно получить поверхностные плазмоны с той же частотой, что и внешние электромагнитные волны, но с намного меньшей длиной волны. Это позволит использовать плаз-

моны в наноструктурах для обработки и передачи информации внутри интегральной микросхемы. Плазмонные межсоединения стали бы настоящим прорывом в области повышения рабочих частот интегральных микросхем. В этом плане перспективным направлением для решения подобной задачи является исследование



плазмонных колебаний в терагерцевом диапазоне частот и, в частности, с использованием графена на диэлектрической подложке. Однако на этом пути еще предстоит решить ряд не только технологических, но и физических задач по возбуждению, распространению и детектированию плазмонных колебаний с контролируемыми параметрами.

Одним из альтернативных методов, позволяющим управлять параметрами плазмонных колебаний, является изменение величины приложенного магнитного поля к структуре [1].

Целью данной работы является моделирование коэффициентов распространения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) в однослойной графеновой наноструктуре с одним затвором на диэлектрической подложке в зависимости от приложенного перпендикулярно к плоскости графена магнитного поля и величины напряжения на затворе в терагерцевом частотном диапазоне.

### Материалы и методы исследования

Так как в рассматриваемом частотном диапазоне (от 1 до 10 ТГц) вкладом межзонных переходов ( $\sigma_{\text{inter}}(\omega)$ ) в общую проводимость графена можно пренебречь ( $\sigma_{\text{inter}}(\omega) \ll \sigma_{\text{intra}}(\omega)$  [1]), то модель поверхностной проводимости монослоя графена ( $\sigma_s(\omega)$ ) может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma_s(\omega) \cong \sigma_{\text{intra}}(\omega) = -i \frac{e^2 kT}{\pi (h/2\pi)^2 (\omega - i2\Gamma)} * \left( \frac{\mu}{kT} + 2 \ln \left( \exp \left( \frac{-\mu}{kT} \right) + 1 \right) \right), \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – частота рассеяния электронов;  $h$  – постоянная Планка;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $e$  – элементарный заряд;  $\omega$  – круговая частота ЭМИ;  $\mu$  – химический потенциал в графене.

Оптическая проводимость однослойной графеновой наноструктуры ( $\sigma_{xx}$ ) может быть определена из тензора внутризонной проводимости  $\sigma_{\text{intra}}(\omega)$  и описана в рамках

теории Друде в следующем виде [2]:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{e^2 |\mu|}{\pi (h/2\pi)^2} \frac{i(\omega + i/\tau)}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2}, \quad (2)$$

где  $\tau$  – время релаксации электронов в графене;  $\omega_c = eBv_F/\mu$  – круговая частота плазмонов, аналогичная классической циклотронной частоте;  $v_F$  – скорость Ферми электронов в графене (в расчетах  $v_F = 10^6$  м/с).

Уравнения, характеризующие взаимодействие ЭМИ с графеном [3], выводятся из уравнений Максвелла, а дисперсионное соотношение, содержащее коэффициенты поглощения и распространения ЭМИ, из условия нетривиальности решений для таких уравнений:

$$\sqrt{n^2 - \rho^2} + n^2 \sqrt{1 - \rho^2} = -\frac{4\pi}{c\epsilon_0} \sigma \sqrt{n^2 - \rho^2} \sqrt{1 - \rho^2}, \quad (3)$$

где  $n$  – показатель преломления на границе среды и образца,  $\rho$  – комплексный коэффициент распространения волны ЭМИ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\sigma = \sigma_{xx}$  – проводимость однослойной графеновой наноструктуры,  $c$  – скорость света. В расчетах в качестве модели проводимости принято выражение (2), а показатель преломления на границе среды и образца,  $n=1$ . Таким образом, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$\rho = \sqrt{1 - \frac{c^2 \epsilon_0^2}{4\pi^2 \sigma_{xx}^2}}. \quad (4)$$

Величина коэффициента поглощения ЭМИ определяется в виде  $2\text{Im}(\rho\omega/c)$ , а величина коэффициента распространения ЭМИ определяется в виде  $\text{Re}(\rho)$ .

Для выражения зависимости химического потенциала в графене от величины напряжения на затворе  $\mu(Vg)$  используем интегральное выражение для концентрации носителей заряда от значения химического потенциала и уравнение электростатики гетероструктуры.

Интегральное выражение для концентрации носителей заряда от значения химического потенциала  $n_s(\mu)$  выводится следующим образом [4]. Используя функцию Ферми-Дирака, определяем плотность

электронов на единице площади  $n_e$  при данном химическом потенциале  $\mu$  и ненулевой абсолютной температуре  $T$  по формуле:

$$n_e(\mu) = \frac{2(kT)^2}{\pi \hbar^2 v_0^2} \int_0^{+\infty} \frac{u}{1 + \exp(u - \frac{\mu}{kT})} du, \quad (5)$$

где  $u = \varepsilon/kT$ .

Используя электронно-дырочную симметрию, получим выражение для плотности дырок  $n_h$ :

$$n_h(\mu) = n_e(-\mu). \quad (6)$$

Уравнение электронейтральности для рассматриваемой гетероструктуры определяется следующим образом [4]:

$$eV_g = \mu + \frac{e^2 n_s}{C_{ox}} + \frac{C_{it}}{C_{ox}} \mu, \quad (7)$$

где  $n_s(\mu) = n_e(\mu) - n_h(\mu)$  – концентрация носителей заряда;  $C_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}$  – удельная емкость подзатворного диэлектрика,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость подзатворного диэлектрика,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная,  $d$  – толщина подзатворного диэлектрика;  $C_{it}$  – удельная емкость поверхностных состояний.

В расчетах, в качестве материала подзатворного диэлектрика был взят оксид гафния IV ( $\text{HfO}_2$ ) ( $\varepsilon = 16$ ), его толщина ( $d$ ) – 30 нм, а значение  $C_{it} = 0$ . Все расчеты приведены для комнатной температуры ( $T = 300$  К).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ для напряжений на затворе от 0.2 В до 0.6 В и в магнитном поле с индукцией 2 Тл. Из полученных зависимостей следует, что коэффициент распространения ЭМИ  $\text{Re}(\rho)$  монотонно убывает с ростом частоты, принимая максимальные значения равное 10. При достижении частоты порядка 5 ТГц значения коэффициента распространения достигают своего минимума (порядка 1), и в области выше 5 ТГц монотонно возрастает. Коэффициент поглощения ЭМИ  $2\text{Im}(\rho\omega/c)$  немонотонно изменяется в данном частотном диапазоне,

принимая как положительные значения (порядка  $(0.5-2) \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  в области 10 ТГц), так и отрицательные (порядка минус  $(3.5-1.8) \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  в области 1 ТГц), что говорит о реализации как режима поглощения ЭМИ, так и его усиления за счет плазменных колебаний.

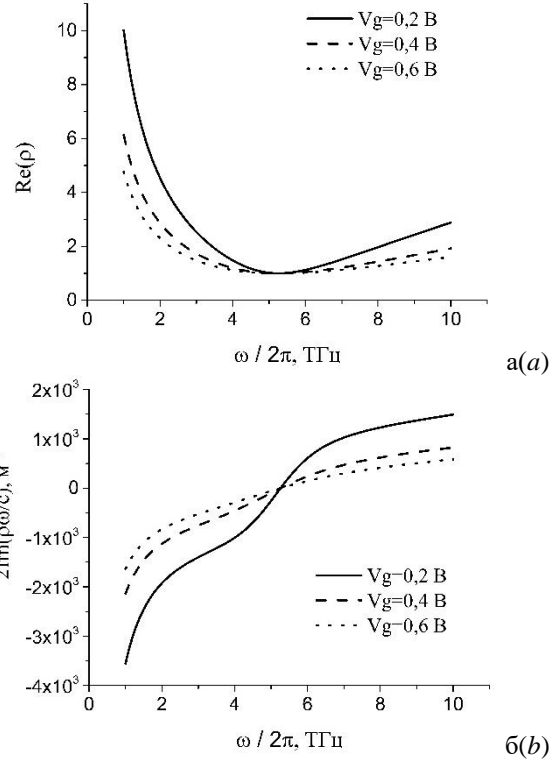


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициентов а) распространения ЭМИ  $\text{Re}(\rho)$  и б) поглощения ЭМИ  $2\text{Im}(\rho\omega/c)$  при  $B = 2$  Тл при различных значениях напряжения на затворе  
Fig. 1. Frequency dependences of the coefficients of a) EMR propagation  $\text{Re}(\rho)$  and b) EMR absorption  $2\text{Im}(\rho\omega/c)$  at  $B = 2$  T at different values of the gate voltage

На рис. 2 представлены частотные зависимости коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ для значений напряжений на затворе от 0.2 В до 0.6 В и в магнитном поле с индукцией 10 Тл.

Коэффициент распространения ЭМИ  $\text{Re}(\rho)$  в данном случае существенно выше по сравнению с приведенным на рис. 1. Его величина меняется с примерно 120-250 в области 1 ТГц до 10-20 в области 10 ТГц. Существенное снижение его величины вызвано в данном случае подавлением распространения плазмонов за счет роста магнитного поля. Коэффициент поглощения

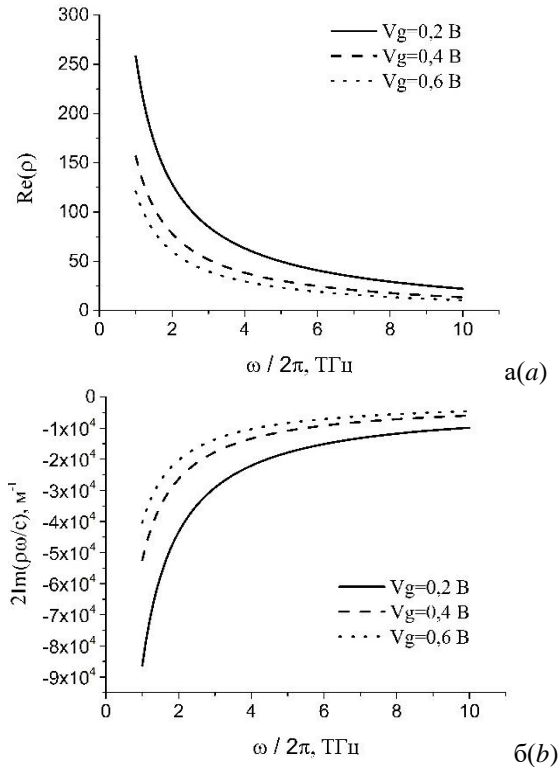


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов а) распространения ЭМИ  $Re(\rho)$  и б) поглощения ЭМИ  $2Im(\rho\omega/c)$  при  $B=10$  Тл при различных значениях напряжения на затворе

Fig. 2. Frequency dependences of the coefficients of а) EMR propagation  $Re(\rho)$  and б) EMR absorption  $2Im(\rho\omega/c)$  at  $B=10$  T at different values of the gate voltage

ЭМИ  $2Im(\rho\omega/c)$  монотонно возрастает, принимая только отрицательные значения.

Как видно из полученных зависимостей, с увеличением значения напряжения на затворе частотные зависимости коэффициентов распространения ЭМИ  $Re(\rho)$  и поглощения ЭМИ  $2Im(\rho\omega/c)$  сохраняют нелинейный характер, однако влияние магнитного поля на эти зависимости значительно ослабевает.

## Заключение

Проведено моделирование коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ однослойной графеновой наноструктуры в зависимости от напряжения на затворе и величины приложенного магнитного поля показало, что управлять параметрами плазмонов в графене можно путем изменения величины магнитного поля, однако, это влияние ограничено значением величины напряжения на затворе. Наиболее существенное влияние магнитного поля на коэффициент распространения и отрицательную величину коэффициента поглощения наблюдается в частотном диапазоне вблизи 1 ТГц при значениях напряжения на затворе около 0.2 В. Увеличение напряжения и частоты ЭМИ ведет к потере усиления за счет плазмонов.

## Библиографические ссылки/ References

1. Yan H., Xia F., Li Z., Avouris P. Plasmonics of coupled graphene micro-structures. *New Journal of Physics* 2012; 14(12): 125001.
2. Andryieuski A., Lavrinenko A.V. Graphene metamaterials based tunable terahertz absorber: effective surface conductivity approach. *Optics express* 2013; 21(7): 9144-9155.
3. Dubinov A. A., Aleshkin V. Ya., Mitin V., Otsuji T., Ryzhii V. Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene structures. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011; 23(2): 145302.
4. Zebrev G. I. Graphene field effect transistors: diffusion-drift theory. *Physics and Applications of Graphene—Theory* 2011: 480-486.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

А.А. Хомич<sup>1)</sup>, В.В. Кононенко<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

<sup>2)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, vitali.kononenko@nsc.gpi.ru

В работе исследовано влияние предварительного радиационного повреждения алмаза на процессы лазерной графитизации под воздействием однократного мощного импульса фемтосекундного УФ лазерного излучения. Изучение структуры графитизированного слоя проводилось методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света на (111) грани природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами. Спектры КР измерялись в режиме сканирования поперек областей графитизации, что позволило по поведению характерных полос в спектрах КР детально исследовать трансформацию структуры графитизированного слоя в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами с флюенсом  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  снижает порог графитизации (111) грани алмаза примерно в 4 раза по сравнению с необлученными кристаллами. В работе обсуждаются основные закономерности изменения структуры графитизированного излучением слоя в облученных нейтронами алмазах в зависимости от интенсивности лазерного излучения, в том числе в сопоставлении с измерениями на грани (111) в необлученном природном алмазе.

**Ключевые слова:** алмаз; облучение нейтронами; фемтосекундные лазерные импульсы; графитизация; комбинационное рассеяние света.

## SURFACE GRAPHITIZATION OF NATURAL DIAMOND IRRADIATED BY FAST NEUTRONS

A.A. Khomich<sup>1)</sup>, V.V. Kononenko<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,  
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

<sup>2)</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS,  
38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia, vitali.kononenko@nsc.gpi.ru

The paper investigates the influence of preliminary radiation damage of diamond crystal on the processes of laser graphitization under the influence of a single powerful pulse of femtosecond UV laser radiation. The study of the structure of the graphitized layer was carried out by the Raman confocal spectroscopy on the (111) face of natural diamond irradiated with fast reactor neutrons. The Raman spectra were measured in the scanning mode across the areas of graphitization, which made it possible to study in detail the transformations of the structure of the graphitized layer in dependence of the laser radiation energy density. It was found that irradiation with fast neutrons with a fluence of  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  lowers the graphitization threshold of (111) diamond face by about an order of magnitude compared to unirradiated crystals. The main regularities of the graphitized layer structure changes in neutron-irradiated diamonds depending on the power density of laser radiation are discussed in comparison with measurements on the (111) face in unirradiated natural diamond.

**Keywords:** diamond; irradiation with neutrons; femtosecond laser pulses; graphitization; Raman scattering.

### Введение

Рекордная твердость и химическая стойкость алмаза стимулируют развитие лазерно-индуцированных технологий обработки как поверхности, так и объема алмаза. Лазерная обработка - один из способов, позволяющих локально трансфор-

мировать алмаз в графит. Интенсивное лазерное излучение применяется для задач локальной модификации структуры и поверхностных свойств алмаза с целью создания новых полностью углеродных структур для фотоники и электроники. Традиционный метод лазерной обработки

алмаза основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя образца, сопровождающимся трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в углеродную фазу с преимущественной  $sp^2$ -гибридизацией. Такая технология позволяет, например, изготавливать элементы алмазной дифракционной оптики, проводить поверхностную гравировку природных алмазов, генерировать приповерхностные азот-вакансионные центры для задач квантовой оптики, а также формировать объемные электроды в алмазных детекторах ионизирующих излучений [1-3].

Цель работы - исследовать процессы поверхностной графитизации облученного быстрыми реакторными нейтронами природного алмаза под воздействием интенсивного фемтосекундного УФ лазерного излучения. При этом, в отличие от термического нагрева в воздухе, на поверхности алмаза остается, не успев окислиться, тонкий графитоподобный слой, что меняет не только оптические и электрические, но и химические свойства поверхности, делая возможной, например, ее металлизацию. Преимуществом использования сверхкоротких импульсов является высокая локальность воздействия с минимальным расширением зоны графитизации вследствие диффузии тепла.

### Материалы и методы исследования

Кристалл природного алмаза размером  $\sim 3 \times 2.5 \times 0.5$  мм был облучен быстрыми нейтронами (флюенс  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ) в ядерном реакторе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». В одноимпульсном режиме на (111) грани алмаза  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  лазером (Spectra Physics, длительность импульса 100 фс, длина волны 266 нм) было сформировано несколько серий пятен с разной плотностью энергии в центре пятна от 1 до 20 Дж/см<sup>2</sup>. В статье анализируются пятна с фокусировкой на поверхность образца (центральный столбец с отметкой «0») (рис. 1а). Выбор ориентации алмаза опре-

делялся нашими предыдущими исследованиями процессов графитизации монокристаллического алмаза при облучении его грани (111) фемтосекундным УФ лазерным излучением [4], в которой было продемонстрировано, что при облучении алмазной грани (111) могут быть реализованы режимы одноимпульсного воздействия, при которых наблюдается резкое улучшение кристаллического совершенства графитизированного слоя, приближающегося по своей структуре к высокоупорядоченному графиту за счёт того, что наиболее энергетически выгодный механизм графитизации алмаза - преобразование трех алмазных плоскостей {111} в две графитовые базальные плоскости.

Для идентификации углеродных фаз, формирующихся на поверхности алмаза при умеренном и высоком уровне лазерного повреждения, применялась конфокальная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Измерения спектров КР выполнялись на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR с возбуждением на 473 нм. Сканирование спектров КР проводилось с шагом 1.0 мкм при помощи моторизованного столика.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1б представлены спектры КР, измеренные до облучения УФ-лазером (1) и в центре областей лазерной графитизации (2-8). При высоких уровнях радиационного повреждения происходит частичная или полная аморфизация алмаза, поэтому в их спектрах КР может отсутствовать алмазный пик на  $1332 \text{ см}^{-1}$ , а форма спектра определяется эффектом конфинмента фононов с интенсивным бозонным пиком вблизи  $400 \text{ см}^{-1}$  [5] (рис. 1б). Бозонный пик хорошо заметен и в спектрах КР, измеренных в областях образца с толщиной графитизированного слоя до 200 нм, что позволяло определять его толщину по методике, изложенной в [6].

Порог графитизации облученного нейтронами алмаза составил  $0.4 \text{ Дж/см}^2$ , что почти на порядок ниже, чем у грани

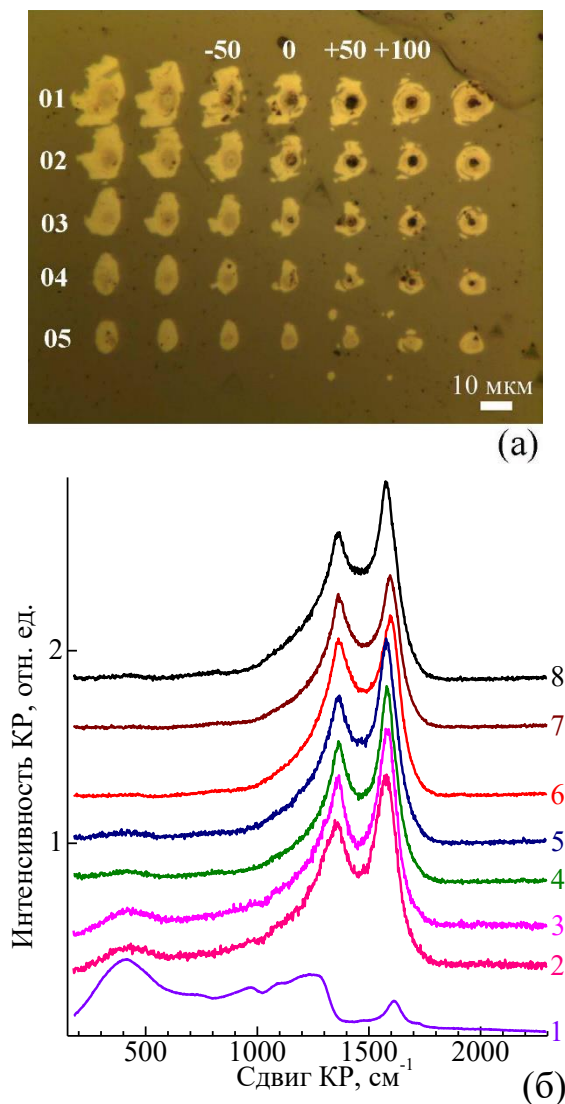


Рис. 1. (а) Изображение исследованной области облучённого нейтронами природного алмаза в оптический микроскоп с увеличением  $\times 50$ . Цифрами -50, 0, +50 и +100, отнесенных к различным столбцам, указана точка фокусировки лазера над поверхностью алмаза при его обработке (в микрометрах). (б) Спектры КР образца в неповреждённой лазером области (1) и в центре структур, сформированных лазерными импульсами с энергией: (2) – 5.9; (3) – 2.6; (4) – 1.15; (5) – 0.60; (6) – 0.35; (7) – 0.20 и (8) – 0.12 мкДж. Для наглядности спектры смещены по вертикали

Fig. 1. (a) Optical image of the surface of neutron irradiated natural diamond with  $\times 50$  magnification. The numbers -50, 0, +50 and +100, assigned to different columns, indicate the focusing point of the laser above the surface of the diamond during its processing (in micrometers).

(б) Raman spectra at the non-damaged area (1) and in the center of structures formed by laser pulses with energies: (2) – 5.9; (3) – 2.6; (4) – 1.15; (5) – 0.60; (6) – 0.35; (7) – 0.20 и (8) – 0.12  $\mu\text{J}$ . For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

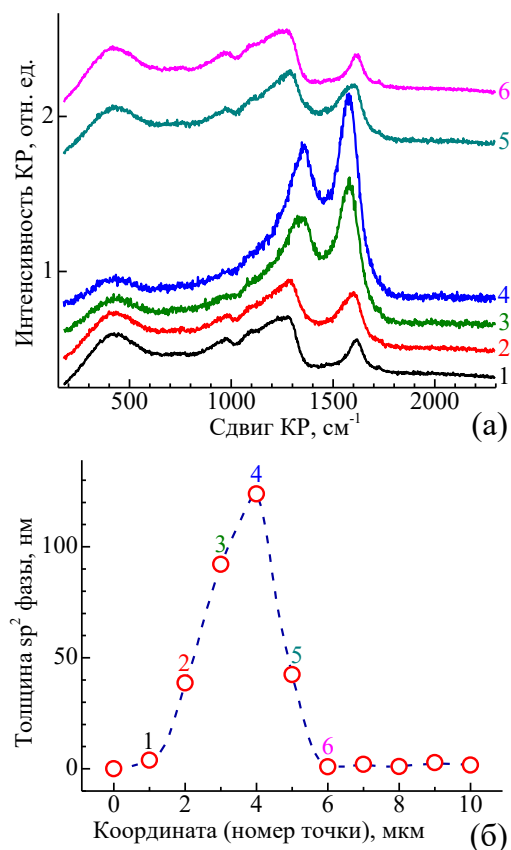


Рис. 2. (а) Спектры КР облученного быстрыми нейтронами природного алмаза – пятно 20(0) – (0.12 мкДж) в точках 1-6 (в). Плотность мощности лазерного излучения в точке 1 составляла 0.25 Дж/см<sup>2</sup>, 2 – 0.45 Дж/см<sup>2</sup>, 3 – 0.75 Дж/см<sup>2</sup>, 4 – 0.9 Дж/см<sup>2</sup>, 5 – 0.5 Дж/см<sup>2</sup> и 6 – 0.25 Дж/см<sup>2</sup>. (б) Толщины sp<sup>2</sup>-графитизированного слоя в области точек измерения спектров (в), рассчитанная по спектрам КР (а)

Fig. 2. (a) Raman spectra of natural diamond irradiated with fast neutrons - spot 20(0) - (0.12  $\mu\text{J}$ ) at points 1-6 (c). The power density of laser radiation at point 1 was – 0.25 J/cm<sup>2</sup>, 2 – 0.45 J/cm<sup>2</sup>, 3 – 0.75 J/cm<sup>2</sup>, 4 – 0.9 J/cm<sup>2</sup>, 5 – 0.5 J/cm<sup>2</sup> and 6 – 0.25 J/cm<sup>2</sup>. (б) Thickness of the sp<sup>2</sup>-graphitized layer in the region of the spectral measurement points (c) are calculated from the Raman spectra (a)

(111) исходно неповрежденного алмаза [4]. Структура графитизированного слоя при низких и максимально высоких энергиях лазерного импульса (спектры 2 и 8 на рис. 1б) различались незначительно и представляли собой нанокристаллический графит, о чем свидетельствуют как положения, так и ширины на полувысоте (FWHM) D- и G-полос в спектрах КР. Толщина графитизированного слоя возрастала от единиц до сотен нм с увеличением энергии УФ лазерного импульса.

Более информативными оказались результаты сканирования спектров КР вдоль поверхности пятна (рис. 2), поскольку они позволяют проследить трансформацию спектров КР в диапазоне от максимальной плотности энергии лазерного пучка до нуля. Расчет плотности энергии в точке измерения спектров КР выполнен исходя из гауссового профиля интенсивности излучения с радиусом 2 мкм по уровню 1/е. Аппроксимация спектров КР двумя лоренцевыми контурами обеспечивала хорошее соответствие во всем диапазоне плотностей мощности лазерного излучения. С повышением энергии лазерного импульса толщина графитизированного слоя возрастает, максимумы D- и G- полос в спектрах КР смещаются к более высоким частотам (рис. 3а), их ширины на полувысоте вначале уменьшаются с 250 и 120  $\text{см}^{-1}$  до 150 и 80  $\text{см}^{-1}$ , а при плотностях мощности выше 2  $\text{Дж/см}^2$  возрастают до 230 и 100  $\text{см}^{-1}$ , соответственно (рис. 3б). Аналогичный характер имеет и зависимость соотношения амплитуд D- и G- полос (рис. 3в).

В целом поведение спектров КР облученного быстрыми нейтронами алмаза под воздействием однократного фемтосекундного импульса лазерного излучения подобно поведению пленок аморфного углерода [7] в таких же условиях. Это хорошо согласуется с нанометровыми величинами длины свободного пробега фононов в облученных быстрыми нейтронами алмазах, что проявляется как в их спек-

трах КР [5], так и в предельно низких величинах теплопроводности [8].

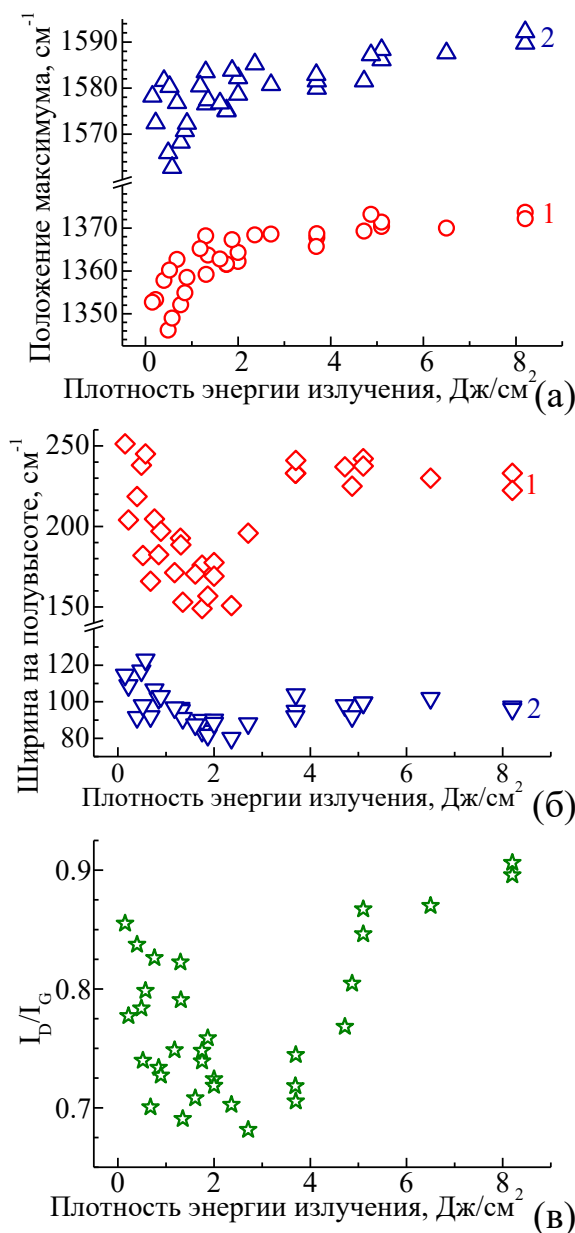


Рис. 3. Положение максимумов (а), ширин на полувысоте (б) и соотношение интенсивностей (в) полос D- (1) и G- (2) в спектрах КР облученного быстрыми нейтронами природного алмаза (измерения с шагом 1 мкм поперек графитизированных пятен) в зависимости от плотности энергии излучения в точке измерений

Fig. 3. Position of maxima (a), full widths at half maximum (б) and ratio of intensities (в) of D- (1) and G- (2) bands in the Raman spectra of natural diamond irradiated with fast neutrons (measurements with a step of 1  $\mu\text{m}$  along graphitized spots) depending on the power density of the femtosecond laser pulse in the area of the spectral measurement points



Различия в структуре графитизированного слоя в облученном и неповрежденном [4] алмазе наблюдаются во всем диапазоне плотностей энергии (рис.4), но наиболее заметно выражены при малых плотностях, то есть в том диапазоне, где в необлученном алмазе формируются слои высокосовершенного графита [4], тогда как при высоких энергиях лазерного импульса у облученных нейтронами алмазов размер графитовых кластеров больше.

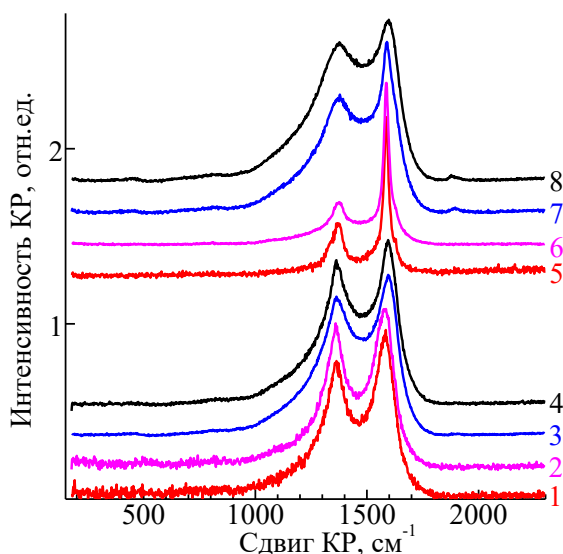


Рис. 4. Спектры КР облученного (1-4) и необлученного (5-8) нейтронами природных алмазов после воздействия на их (111) грань однократного фемтосекундного импульса лазерного излучения с плотностью энергии излучения 2.25 мкДж/см<sup>2</sup> (спектры 1 и 5), 4.5 мкДж/см<sup>2</sup> (спектры 2 и 6), 8.0 мкДж/см<sup>2</sup> (спектры 3 и 7) и 20 мкДж/см<sup>2</sup> (спектры 4 и 8), соответственно

Fig. 4. Raman spectra of natural diamonds irradiated (1-4) and non-irradiated (5-8) with neutrons after exposure of their (111) face to a single femtosecond laser pulse with a power density of laser radiation of 2.25  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (spectra 1 and 5), 4.5  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (spectra 2 and 6), 8.0  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (spectra 3 and 7), and 20  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (spectra 4 and 8), respectively.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-72-00122.

#### Библиографические ссылки/ References

1. Kumar S., Shane M., Eaton S.M., Bollani M., Sotillo B., Chiappini A., et al. *Sci. Rep.* 2018; 8: 14021.
2. Kononenko V.V., Vlasov I.I., Gololobov V.M., Kononenko T.V., Semenov T.A., Khomich A.A., et al. *Appl. Phys. Let.* 2017; 111(8): 081101.
3. Bharadwaj V., Jedrkiewicz O., Hadden J.P., Sotillo B., Vezquez M.R., Dentella P., et al. *J. Phys. Photonics* 2019; 1(2): 022001.
4. Kononenko V.V., Khomich A.A., Khomich A.V., Khmel'nitskii R.A., Gololobov V.M., Komlenok M.S. et al. Highly oriented graphite produced by femtosecond laser on diamond. *Appl. Phys. Let.* 2019; 114(25): 251903.
5. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.)
6. Komlenok M.S., Dezhkina M.A., Khomich A.A., Orekhov A.S., Konov V.I. Measuring the local thickness of laser-induced graphitized layer on diamond surface by Raman spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. B* 2019; 256(9): 1800686.
7. Arutyunyan N.R., Komlenok M.S., Zavedeev E.V., Pimenov S.M. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films Modified by Single-Pulse Irradiation of Nanosecond and Femtosecond Lasers. *Phys. Status Solidi B* 2017; 255(1): 1700225.
8. Khomich A.V., Khmel'nitskii 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. *J. Appl. Spectr.* 2013; 80(5): 707-714.

## ПРИРОДА ПРИМЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $K_2SO_4 - Mn$

Б.Н. Юсупбекова, К. Жанылысов, Т. Алибай, Д. Толеков, Т. Кабадулла, А. Манат  
*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
ул. Сатпаева 2, 010000 Нур-Султан, Казахстан,  
bagila7@mail.ru, keleshek92@yandex.ru, temirulanalibay@gmail.com,  
doszhan\_ta\_93@mail.ru, t.maratbekovna@bk.ru, aza\_kz\_ast@mail.ru.*

Спектроскопическими методами исследована природа примесного излучения  $Mn^{2+}$  и образование электронно-дырочных центров захвата в облученных кристаллах  $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ . В кристаллах  $K_2SO_4 - Mn$  впервые обнаружены две группы полос рекомбинационного излучения: при 2.75 эВ и 2.33 эВ, 2.1 эВ и 1.96 эВ связанные с примесными ионами  $Mn^{2+}$ . На основе измерений спектров возбуждения групп полос излучений предполагается, что одна группа излучения связана с люминесценцией  $Mn^{2+}$  расположенного в узле решетки возле дефектов, вторая группа связана с люминесценцией  $Mn^{2+}$  расположенного в междоузельных положениях кристаллической решетки. На основе измерений спектров фосфоресценции предполагается, что обнаруженные группы излучений связаны с рекомбинацией электронов и дырок на созданных центрах захвата возле примесей  $Mn^{2+}$ .

**Ключевые слова:** сульфаты; щелочные металлы; электрон-дырочные центры; примесь; рекомбинационное излучение.

## THE NATURE OF IMPURITY EMISSION AND THE FORMATION OF ELECTRONIC HOLE TRAP CENTERS IN IRRADIATED CRYSTALS $K_2SO_4 - Mn$

B.N. Yussupbekova, K.B. Zhangylyssov, T.T. Alibay, D.A. Tolekov, T. Kabadulla, A. Manat  
*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan,  
bagila7@mail.ru, keleshek92@yandex.ru, temirulanalibay@gmail.com,  
doszhan\_ta\_93@mail.ru, t.maratbekovna@bk.ru, aza\_kz\_ast@mail.ru*

The deposition method was used during preparing the objects of study  $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ . The emission, excitation and phosphorescence spectra of crystals were studied using a thermoactivation complex, which makes it possible to measure the emission, excitation and phosphorescence spectra upon excitation by photons with energies of 6.2 - 5.5 eV, X-ray radiation in a wide temperature range of 80-300 K. Sulfates of alkali and alkaline earth metals belong to anisotropic crystals. It was investigated the nature of the impurity radiation  $Mn^{2+}$  and the effect of impurities on the efficiency of the formation of electron-hole trapping centers in the  $K_2SO_4 - Mn^{2+}$  crystal. Depending on the efficiency of the incorporation of impurities  $Mn^{2+}$  and the degree of anisotropy of the optical properties, in sulfates the spectral position of the impurity radiation  $Mn^{2+}$  is in a different spectral region from 2.4 eV to 1.85 eV. Our research has shown that the emission of the impurity  $Mn^{2+}$  in  $K_2SO_4$  is in two spectral ranges 2.75 eV and 1.96 - 2.33 eV. These emission bands are excited in the same way at photon energies of 6.2 eV, 5.9 eV, 4.77 eV, 3.59 eV, 3.35 eV, 3.18 eV. Thus, upon excitation of  $K_2SO_4 - Mn^{2+}$  in the fundamental region at 6.2-5.5 eV are realized: in the first case, the impurity  $Mn^{2+}$ ; in the second case, electron-hole trapping centers with an energy distance of 4.77 eV, 3.59 eV, 3.35 eV, 3.18 eV are created. Electron-hole trapping centers are formed during the capture of electrons  $Mn^{2+}$  by ions and localization of holes in the form of a  $SO_4^-$  radical near various lattice defects.

**Keywords:** sulfates; alkali metal; electron-hole centers; impurity; recombination radiation.

### Введение

Сульфаты щелочных металлов, активированные переходными металлами, которые имеют незаполненную  $d$  - оболочку

применяются в лазерной технике и детекторах излучений. В сульфатах активированный примесями,  $Dy^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ag^+$  ионы  $Mn^{2+}$  используются как сенсibilizаторы

при релаксации собственных электронных возбуждений [1]. Измерение спектров поглощения кристаллов  $K_2SO_4 - Mn$  показало, что в области прозрачности матрицы появляются полосы поглощения при 5.04 эВ и 4.0 эВ. При облучении кристалла  $K_2SO_4 - Mn$  создается дополнительная наведенная полоса поглощения при 5.49 эВ, интенсивность основных полос поглощения уменьшается на 10-20% от первоначальной величины [2].

В облученном  $K_2SO_4 - Mn$  появляются пики ТСЛ при 190 К и 280-300 К со спектральным составом при 2.6 эВ и 3.1 эВ, соответственно. С увеличением дозы облучения увеличивается светосумма под полосой ТСЛ. Проявление ТСЛ означает, что после облучения появляются наведенные электронно-дырочные центры захвата [3]. Фотолюминесценция в настоящей работе не исследовалась. В работе [4] для кристаллов  $CaSO_4 - Mn$  исследована катодолуминесценция при возбуждении электронным пучком при температурах 5 К и 380 К. Была обнаружена полосы катодолуминесценции при 2.5-2.05 эВ и 2.9-3.0 эВ при 5 К, а также фосфоресценция после прекращения облучения. В кристалле  $CaSO_4 - Ce, Mn$  обнаружена передача энергии от примеси  $Ce^{3+}$  к  $Mn^{2+}$ . В работе авторов [5] в кристалле  $CaSO_4 - Mn$  обнаружены собственные рекомбинационные полосы излучений, которые возникают в электронно-дырочных центрах захвата при 3.0-3.1 эВ. Обнаруженные полосы излучения при 2.48 эВ, 2.34 эВ, 2.25 эВ, которые создаются при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ, 5.9 эВ, 5.64 эВ, отнесли к излучению примеси  $Mn^{2+}$ . Полосы излучения соответствующие примеси возбуждаются в области прозрачности матрицы при 3.5 и 3.7 эВ.

В работе авторов [6] в кристаллах  $ZnS:Mn$  обнаружены полосы излучений, возникающие в двух спектральных областях: от 3.6 эВ, 3.14 эВ, 2.95 эВ, 2.66 эВ до 2.5 эВ. Эти полосы излучения соответствуют ионам  $Mn^{2+}$  возле неизвестных структурных дефектов. Предполагается,

что энергия рекомбинационных процессов на дефектах передается примесям  $Mn^{2+}$ . Вторая группа полос излучения при 2.22 эВ, 2.14 эВ, 2.06 эВ относится к примесям  $Mn^{2+}$  расположенных в междоузельных положениях возле структурных дефектов решетки. Эти полосы излучения возбуждаются при энергии 3.5 эВ, 2.97 эВ, 2.65 эВ и 2.5 эВ в области прозрачности матрицы. В настоящей работе исследована природа полос излучения и формирование электронно-дырочных центров захвата в кристалле  $K_2SO_4 - Mn$ .

### Объекты и методы исследования

Объектом исследований в данной работе являются образцы кристаллов и порошков (осч. 99.99%)  $K_2SO_4$  с примесью марганца  $Mn^{2+}$  ( $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ ). При получении образцов методом осаждения использовали нитраты калия и марганца, сульфат аммония (Sigma-Aldrich, Merck). При синтезе  $K_2SO_4 - Mn^{2+}$  нитраты калия и марганца растворены в 100 мл деионизированной воды на магнитной мешалке в течении 1 часа при температуре 35 °С. После добавлено 200 мл этанола. На конечном этапе синтеза по каплям добавлен в стехиометрическом количестве растворенный сульфат аммония.

Полученный раствор центрифугировали и сушили при температуре 100 °С в течение 24 ч.

Полученные кристаллографические порошки подвергались отжигу в атмосфере аргона в течении 1 ч при 700°С. Кристаллы исследовались на термоактивационном комплексе, позволяющий измерять спектры излучения, возбуждения и фосфоресценции при возбуждении фотонами с энергией 6.2-5.5 эВ, рентгеновским излучением в широкой области температур 80-300 К.

Регистрация излучения проводилась через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ 1Р28 (Hamamatsu, Japan). Спектр возбуждения исправлен на спектральное распределение интенсивности возбуждающего излучения.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр излучения кристалла порошка  $K_2SO_4 - Mn$  при 300 К при возбуждении фотонами с энергией 5.9 эВ (кривая 1) и 5.6 эВ (кривая 2).

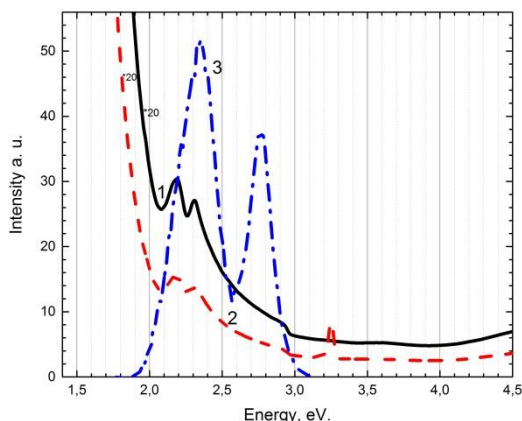


Рис. 1. Люминесценция  $K_2SO_4 - Mn$  возбужденного фотонами с энергией 1 – 5.9 эВ; 2 – 5.6 эВ при 300 К; 3 – фосфоресценция

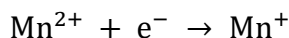
Fig. 1. Luminescence of  $K_2SO_4 - Mn$  excited by photons with energies of 1 – 5.9 eV; 2 – 5.6 eV at 300K; 3 – Phosphorescence

Из рис. 1 видно, что появляются полосы излучения при 2.75 эВ, 2.5 эВ, 2.33 эВ, 2.10 эВ. Измерен спектр возбуждения полосы излучения 2.75 эВ при 80 К и 300 К. Измерение показало, что полоса излучения 2.75 эВ возбуждается при энергиях фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ. Также измерен спектр возбуждения для полосы излучения 2.33 эВ при 80 К и 300 К. Показано, что полоса излучения 2.33 эВ возбуждаются при энергии фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ и 2.80-2.75 эВ.

На следующем этапе был измерен спектр возбуждения для полосы излучения 2.10 эВ при 80 К и 300 К. Показано, что полоса излучения 2.1 эВ возбуждается при энергиях фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.1–3.18 эВ, 2.8–2.75 эВ, 2.53 эВ. Измерен также спектр возбуждения полосы излучения 1.96 эВ при 80 К. Показано, что полоса излучения при 1.96 эВ возбуждается при энергии фотона 4.77 эВ, 3.60 эВ, 3.5 эВ, 3.06 эВ, 2.80 эВ, 2.4–2.5 эВ. На рис. 1 (кривая 3) представлен спектр фосфоресценции кристалла

$K_2SO_4 - Mn$  облученного рентгеновскими лучами при 80 К в течение 15 мин. Из рисунка 1 (кривая 3) можно видеть, что в спектре фосфоресценции проявляются почти все основные полосы излучения, которые создавались в облученном фотонами с энергией 5.9-6.2 эВ при 80-300 К кристаллическом порошке  $K_2SO_4 - Mn$ . Экспериментальные факты означают, что полосы рекомбинационных излучений, создаваемые фотонами при возбуждении в фундаментальной области спектра при 2.75 эВ, 2.33 эВ, 2.1 эВ и 1.96 эВ относятся к электронно-дырочным центрам захватов. При возбуждении кристаллов  $K_2SO_4 - Mn$  в фундаментальной области возникают электронно-дырочные пары, т.е. собственные электронные возбуждения. На рис. 1 показано, что при возбуждение фотонами с энергией 5.9 эВ (кривая 1) и 5.6 эВ (кривая 2) возникают две группы полос излучения: первая при 2.75 эВ и вторая 2.3 эВ, 2.1 эВ, 1.96 эВ. Например, в кристалле  $ZnS: Mn$  при возбуждении в фундаментальной области спектра появляются аналогичные группы полос излучения. Измеренные спектры возбуждения показывают, что первая группа полос 2.75 эВ возбуждаются в спектральной области 5.9-6.2 эВ и 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ. В фундаментальной области кристалла  $K_2SO_4$  при 6.2 эВ и 5.9 эВ, а также в области прозрачности матрицы  $K_2SO_4$  от 4.77 эВ до 3.18 эВ возбуждаются полосы излучения 2.75 эВ и 2.33 эВ. Вторая группа полос излучений при 2.1 эВ и 1.96 эВ возбуждаются почти в той же спектральной области, но с незначительным отклонением спектрального положения. На рис. 1 (кривая 3) представлена фосфоресценция кристалла  $K_2SO_4 - Mn$  после облучения рентгеновскими лучами при 80 К. В спектре фосфоресценции проявляются все четыре полосы рекомбинационного излучения, которые возникают в процессе возбуждения кристалла  $K_2SO_4 - Mn$  фотонами с различной энергией. Выявление этих четырех полос излучения при 2.75, 2.33, 2.1 и 1.96 эВ в спектре фосфоресценции

указывает, что на создание в кристалле  $K_2SO_4 - Mn$  электронно-дырочных центров захвата возле примесей  $Mn^{2+}$  следует по реакции:



Центры захвата  $Mn^+ - SO_4^-$  в кристаллической решетке располагаются на разных энергетических расстояниях возле различных собственных кристаллических дефектов кристалла. Предполагается, что возникновение четырех полос рекомбинационных излучений и спектра фосфоресценции в кристалле  $K_2SO_4 - Mn$  связывается с анизотропическими свойствами кристалла  $K_2SO_4$ , как в кристалле  $ZnS$  [2]. В этих кристаллах возникают двойникование и образование центров захватов в кристаллической решетке с разными энергетическими состояниями в зависимости от кристаллографического направления. Поэтому в облученных кристаллах  $K_2SO_4$  и  $ZnS$  примесями  $Mn^{2+}$  образуются несколько типов электронно-дырочных центров захватов, которые возбуждаются в широкой спектральной области и передают энергию примесям  $Mn^{2+}$  расположенного возле таких нарушенных кристаллической решетки. Таким образом, при возбуждении в фундаментальной области кристалла фотонами с энергией 6.2-5.9 эВ: возбуждается примесь  $Mn^{2+}$ , а также создаются электронно-дырочные центры захвата с энергетическим расстоянием 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ при захвате электронов ионами  $Mn^{2+}$  и локализацией дырки в виде  $SO_4^-$  радикала возле различных дефектов решетки.

### Заключение

В кристалле  $K_2SO_4 - Mn$  впервые обнаружены две группы рекомбинационных излучений, связанные с примесными ионами  $Mn^{2+}$  при 2.75, 2.33, 2.1, 1.96 эВ. На основе измерений спектров возбуждения групп излучений предполагается, что первая группа

излучения связана с люминесценцией  $Mn^{2+}$ , расположенного в узле решетки возле различных дефектов, вторая группа излучений связана с люминесценцией  $Mn^{2+}$  в междоузельных положениях кристаллической решетки. На основе измерения спектров фосфоресценции предполагается, что обнаруженные группы излучений связаны с рекомбинацией электронов с дырками на созданных центрах захватов возле примесей  $Mn^{2+}$ .

### Благодарность

Эти исследования были финансированы Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант IRN AP09259303).

### Библиографические ссылки

1. Maghrabi M., Karali T., Townsend P.D., Lakshmanan A.R. Luminescence spectra of  $CaSO_4$  with Ce, Dy, Mn and Ag codopands. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000; 33(5): 477-484.
2. Балтабеков А.С., Ким Л.М., Тагаева Б.С. Влияние ионов марганца на рекомбинационную люминесценцию в кристаллах фосфата калия. *Вестник Карагандинского университета* 2006; (2): 4-8.
3. Балтабеков А.С., Тулегулов А.Д., Ким Л.М. Влияние ионов переходных металлов на накопление радиационных дефектов в сульфатах калия. *Вестник Карагандинского университета* 2009; (4): 12-16.
4. Kudryavtseva I., Azmaganbetova Z.A., Kerikmäe M., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., et al. Luminescence of pure and doped  $CaSO_4$ . Editor: Andris Sternberg. International Conference on Functional materials and nanotechnologies (March 31-April 3, 2009), Institute of Solid State Physics, University of Latvia., Riga, Latvia. 2009. P. 24.
5. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhangylyssov K.B., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., et al. Energy transfer of intrinsic electronic excitation to impurities in the  $CaSO_4 - Mn$  crystal. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 2021; 5(1): 31-38.
6. Bacherikov Yu.Yu., Zhuk A.G., Optasyuk S.V., Okhrimenko O.B., Kardashov K.D., et al. The factors influencing luminescent properties of  $ZnS:Mn$  obtained by the method of one-stage synthesis. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and*

*Optoelectronics* 2012; 15(3): 239-246.

## References

1. Maghrabi M., Karali T., Townsend P.D., Lakshmanan A.R. Luminescence spectra of  $\text{CaSO}_4$  with Ce, Dy, Mn and Ag codopands. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000; 33(5): 477-484.
2. Baltabekov A.S., Kim L.M., Tagaeva B.S. Vliyaniye ionov margantsa na rekombinatsionnyuy lyumimestsentsiyu v kristallakh fosfata kaliya. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta* 2006; (2): 4-8 (In Russian).
3. Baltabekov A.S., Tulegulov A.D., Kim L.M. Vliyaniye ionov perekhodnykh metallov na nakopleniye radiatsionnykh defektov v sul'fatakh kaliya. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta* 2009; (4): 12-16 (In Russian).
4. Kudryavtseva I., Azmaganbetova Z.A., Kerikmäe M., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., et al. Luminescence of pure and doped  $\text{CaSO}_4$ . Editor: Andris Sternberg. International Conference on Functional materials and nanotechnologies (March 31-April 3, 2009) Institute of Solid State Physics, University of Latvia Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia. 2009. P.24
5. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhangylyssov K.B., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., et al. Energy transfer of intrinsic electronic excitation to impurities in the  $\text{CaSO}_4$  – Mn crystal. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 2021; 5(1): 31-38.
6. Bacherikov Yu.Yu., Zhuk A.G., Optasyuk S.V., Okhrimenko O.B., Kardashov K.D., et al. The factors influencing luminescent properties of  $\text{ZnS:Mn}$  obtained by the method of one-stage synthesis. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* 2012; 15(3): 239-246.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОРПУСОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ РАДИАЦИОННЫХ ПОЯСОВ ЗЕМЛИ

А.С. Якушевич<sup>1)</sup>, Ю.В. Богатырев<sup>1)</sup>, Н.А. Василенков<sup>2)</sup>, С.Б. Ластовский<sup>1)</sup>,  
С.С. Грабчиков<sup>1)</sup>, Г.А. Протопопов<sup>3)</sup>, А.Е. Козюков<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19,  
220072 Минск, Беларусь, yakushevich@iftp.bas-net.by, bogat@iftp.bas-net.by,  
lastov@iftp.bas-net.by, gss@physics.by

<sup>2)</sup>АО «ТЕСТПРИБОР», ул. Планерная 7а, 125480 Москва, Россия, tp@test-expert.ru

<sup>3)</sup>Филиал АО «Объединенная ракетно-космическая корпорация» – «НИИ космического  
приборостроения», ул. Авиамоторная 53, 111250 Москва, Россия, nkp1@niikp.org

Методом Монте-Карло определена эффективность снижения уровня поглощенной дозы в кристалле активного элемента с помощью экранов радиационной защиты на основе композита W-Cu в гибридных металлических корпусах при воздействии протонов радиационных поясов Земли. Показано, что использование специализированных корпусов с интегрированными экранами на низкой круговой орбите лишь в незначительной мере снижает дозовую нагрузку. Однако на средней круговой орбите величина поглощенной дозы может быть уменьшена более чем в 2 раза.

**Ключевые слова:** радиационный экран; композит W-Cu; протоны; метод Монте-Карло.

## EFFICIENCY OF THE USE OF SPECIALIZED METAL PACKAGES FOR PROTECTION OF RADIO-ELECTRONIC DEVICES FROM IMPACT OF PROTONS OF THE EARTH RADIATION BELTS

H.S. Yakushevich<sup>1)</sup>, Y.V. Bogatyrev<sup>1)</sup>, N.A. Vasilenkov<sup>2)</sup>, S.B. Lastovskii<sup>1)</sup>,  
S.S. Grabchikov<sup>1)</sup>, G.A. Protopopov<sup>3)</sup>, A.E. Koziukov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,  
19 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus,

yakushevich@iftp.bas-net.by, bogat@iftp.bas-net.by, lastov@iftp.bas-net.by, gss@physics.by

<sup>2)</sup>JSC «TESTPRIBOR», 7a Planernaya Str., 125480 Moscow, Russia, tp@test-expert.ru

<sup>3)</sup>Branch of JSC United Rocket Space Corporation – Institute of Space Device Engineering,  
53 Aviamotornaya Str., 111250 Moscow, Russia, nkp1@niikp.org

Efficiency of specialized metal packages of the radio-electronic equipment with integrated local radiation protection shields (LRPS) based on the composite W-Cu for protection from the impact of protons of the Earth radiation belts has been considered. The efficiency of reducing the level of the absorbed dose by a crystal of an active element under the action of protons in two circular orbits was calculated by using the Monte Carlo method. The first orbit is a low Earth orbit (LEO) with an inclination angle of 60° and an altitude of 400 km, the second one is a middle Earth orbit (MEO) with an inclination angle of 30° and an altitude of 8000 km. The protons spectra at the minimum solar activity were obtained with OMERE 5.3 software. It was established that at low orbits the use of LRPS reduces the absorbed dose by only 1.1 times. At middle orbits an increase in the mass thickness of the package header up to 1.67 g / cm<sup>2</sup> by the use of LRPS allows to reduce the dose load by 1.6 times, an additional increase of the cover to the mass thickness of 1.67 g / cm<sup>2</sup> results in decreasing the absorbed dose by 2.2 times.

**Keywords:** radiation shield; W-Cu composite; protons; Monte-Carlo method.

### Введение

В современной авиакосмической технике широко применяются металлические

корпуса радиоэлектронных средств (РЭС) четвертого поколения [1]. Они представляют собой металлический корпус-экран,



герметизируемый либо по торцам, либо по верхней крышке. Внутри корпуса располагаются одна или более плат, на которых смонтированы кристаллы активных элементов по бескорпусной технологии. В условиях минимальной конструкционной защиты космических аппаратов одной из функций корпусов становится защита активных электронных компонентов от ионизирующих излучений (ИИ) космического пространства. Поэтому в металлические корпуса часто интегрируют экраны локальной радиационной защиты (ЭЛРЗ) [2–4]. ЭЛРЗ изготавливают на основе материалов с большим порядковым номером и высокой плотностью (W, Ta, композит W-Cu и др.), что позволяет при незначительных изменениях конструкции и габаритных размеров существенно повысить защитные функции корпуса интегральных микросхем.

Цель данной работы – расчетными методами определить эффективность снижения уровня поглощенной дозы в кристаллах активных элементов с помощью ЭЛРЗ на основе композита W-Cu в специализированных металлических корпусах РЭС при воздействии протонов радиационных поясов Земли (РПЗ).

### Методика

В качестве активного элемента рассматривался кристалл кремния размером  $0.90 \times 0.90 \times 0.24$  мм, смонтированный по бескорпусной технологии в центральной области коммутационной платы размером  $10.5 \times 11.5$  мм. Плата размещалась в металлическом корпусе пенального типа, герметизируемом по верхней крышке. Внутренние размеры нижнего и верхнего (крышки) оснований корпуса соответствуют размерам платы. Исследовались три типа корпусов: стандартный корпус без экранов радиационной защиты (I), специализированный корпус со встроенными ЭЛРЗ в основание (II) и специализированный корпус со встроенными ЭЛРЗ в основание и крышку (III).

Боковые стенки всех корпусов изготовлены из сплава НК29 (ковар; плотность  $8.4 \text{ г/см}^3$ ) толщиной 1.2 мм (массовой толщиной  $1.0 \text{ г/см}^2$ ). Высота боковых стенок для корпуса I составляла 8.3 мм, для II и III – 7.7 мм. У корпуса I крышка и нижнее основание также изготовлены из сплава НК29 толщиной 0.7 мм ( $0.59 \text{ г/см}^2$ ) и 1.0 мм ( $0.84 \text{ г/см}^2$ ) соответственно.

Для основания корпусов II и III проведено усиление защиты: основание состоит из слоя композита W-Cu ( $16.5 \text{ г/см}^3$ ) толщиной 0.8 мм между двумя слоями меди по 0.2 мм толщиной для повышения теплоотводящих свойств. То есть общая толщина основания обоих корпусов с ЭЛРЗ равна 1.2 мм, а суммарная массовая толщина –  $1.67 \text{ г/см}^2$ .

Крышки корпусов II и III изготовлены из ковара толщиной 0.9 мм ( $0.76 \text{ г/см}^2$ ). Однако крышка корпуса III с внутренней стороны усилена дополнительным слоем композита W-Cu толщиной 0.55 мм до суммарной массовой толщины основания, а именно до  $1.67 \text{ г/см}^2$ .

Таким образом, внешние габариты корпуса I составляют  $13.9 \times 12.9 \times 10.0$  мм, а корпусов II и III –  $13.9 \times 12.9 \times 9.8$  мм.

Заметим, что коммутационная плата в весьма незначительной степени ослабляет поток ИИ по сравнению с основанием и другими стенками корпуса, и поэтому она была исключена из расчетной модели. То есть кристалл кремния расположен просто на основании корпуса.

Поглощенная доза  $D(E)$  в кристалле активного компонента при воздействии протонов РПЗ на корпуса в целом и их отдельные элементы (основание, боковые стенки и крышка) рассчитывалась с помощью программного комплекса Geant4. Далее оценивалась суммарная накопленная доза  $D_{sum}$  по формуле [5]:

$$D_{sum} = \int \frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E) dE \quad (1)$$

где  $\varphi(E)$  – дифференциальный спектр протонов;  $\frac{D(E)}{\Phi}$  – поглощенная доза на единичный флюенс, для определения которой

корпуса помещались в изотропное поле протонного излучения с флюенсом  $\Phi = 1.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Эффективность ЭЛРЗ при воздействии протонов  $K_{\text{эфф}}$  находилась из отношения:

$$K_{\text{эфф}} = D_I / D_{\text{sh}}, \quad (2)$$

где  $D_I$  – суммарная накопленная доза кристаллом кремния в корпусе I, а  $D_{\text{sh}}$  – суммарная накопленная доза в корпусах с ЭЛРЗ типа II или III.

Расчеты проводились при минимуме солнечной активности для двух орбит: низкой круговой орбиты с параметрами  $H = 400 \text{ км}$ ,  $i = 60^\circ$  (НКО) и средней круговой орбиты с параметрами  $H = 8000 \text{ км}$ ,  $i = 30^\circ$  (СКО). Дифференциальные спектры протонов  $\varphi(E)$  были получены с помощью программы OMERE 5.3 и представлены на рис. 1.

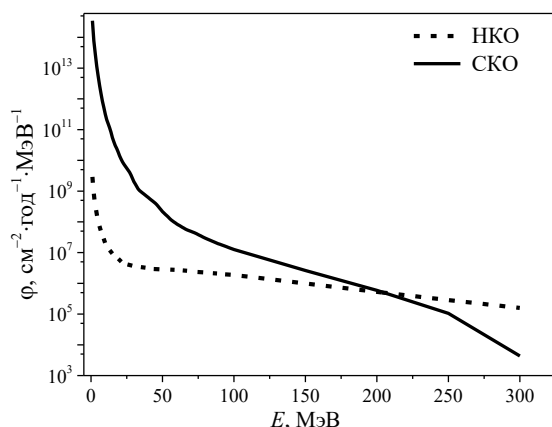


Рис. 1. Дифференциальные спектры протонов  
Fig. 1. Differential proton spectra

Отметим, что здесь будет рассматриваться величина накопленной дозы только от первичных протонов, так как согласно результатам моделирования, вклад в поглощенную дозу от вторичного излучения для описанных выше орбит не превышает 2,5%.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости подынтегрального выражения  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  из (1) от энергии протонов НКО, попадающих в кристалл кремния через крышку, боковые стенки и основание корпуса по отдельности и через корпус в

целом. Для протонов СКО такие же зависимости приведены на рис. 3. Для каждого элемента корпуса на полученных зависимостях характерен максимум (рис. 2 и рис. 3), что обусловлено особенностью взаимодействия протонов с веществом.

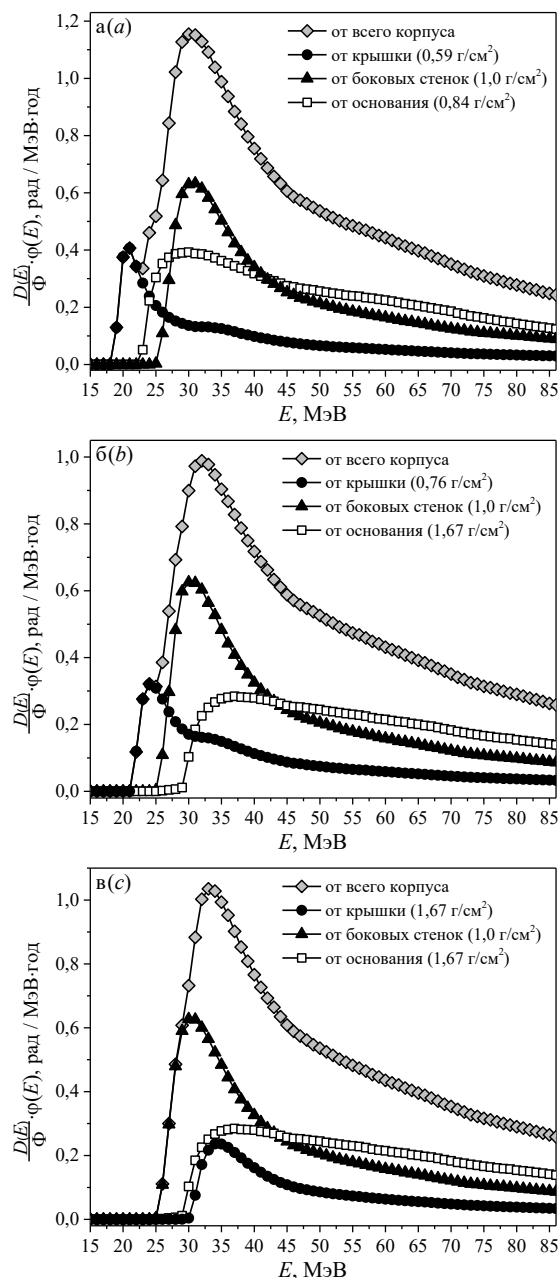


Рис. 2. Зависимости  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  на НКО: а – для корпуса I и его элементов; б – для корпуса II и его элементов; в – для корпуса III и его элементов

Fig. 2.  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  dependencies at LEO: а – for the package I and its parts; б – for the package II and its parts; в – for the package III and its parts

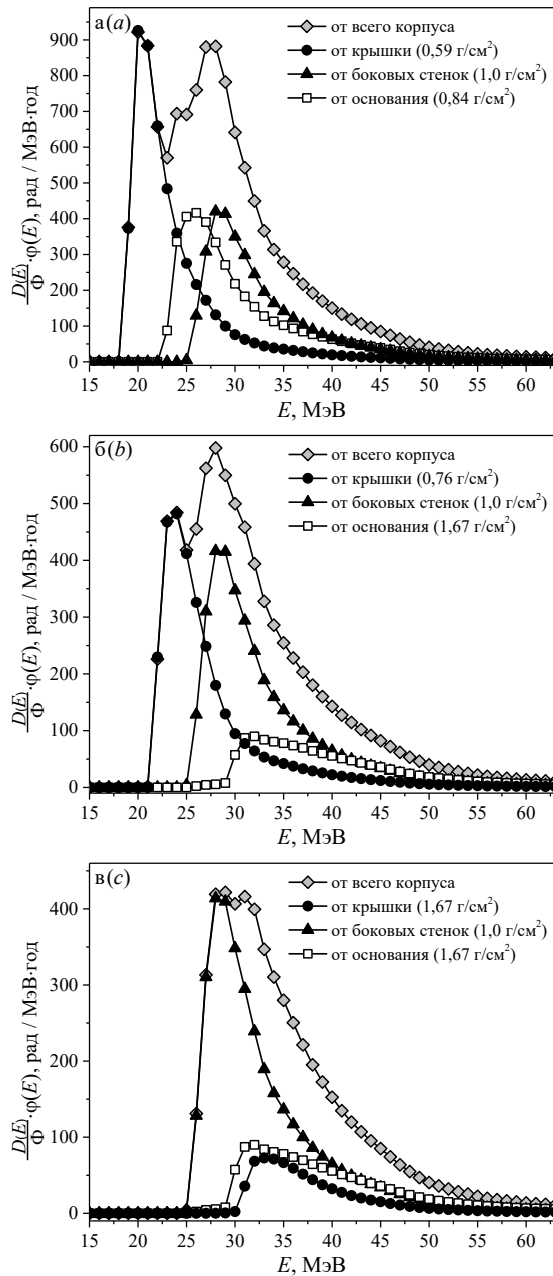


Рис.3. Зависимости  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  на СКО: а – для корпуса I и его элементов; б – для корпуса II и его элементов; в – для корпуса III и его элементов

Fig. 3.  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  dependencies at MEO: а – for the package I and its parts; б – for the package II and its parts; в – for the package III and its parts

Положение максимума в первую очередь определяется массовой толщиной элемента: чем она больше, тем в более высокоэнергетической области лежит пик. Отметим, что у корпуса III массовые толщины крышки и основания совпадают, однако на одной и той же орбите для этих

элементов корпуса зависимости  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$  имеют разную форму, и их максимумы приходятся на разные значения энергии (рис. 2в и рис. 3в). Это говорит о влиянии положения активного элемента относительно элемента корпуса на вид  $\frac{D(E)}{\Phi} \varphi(E)$ .

На разных орбитах данные зависимости также отличаются, так как в подынтегральное выражение входит дифференциальный спектр протонов  $\varphi(E)$ .

Вид исходного спектра протонов в значительной мере определяет величину поглощенной дозы в кристалле кремния: чем больше количество частиц в спектре, тем больше значение  $D_{sum}$ . Это подтверждается анализом результатов, представленных на рис. 4.

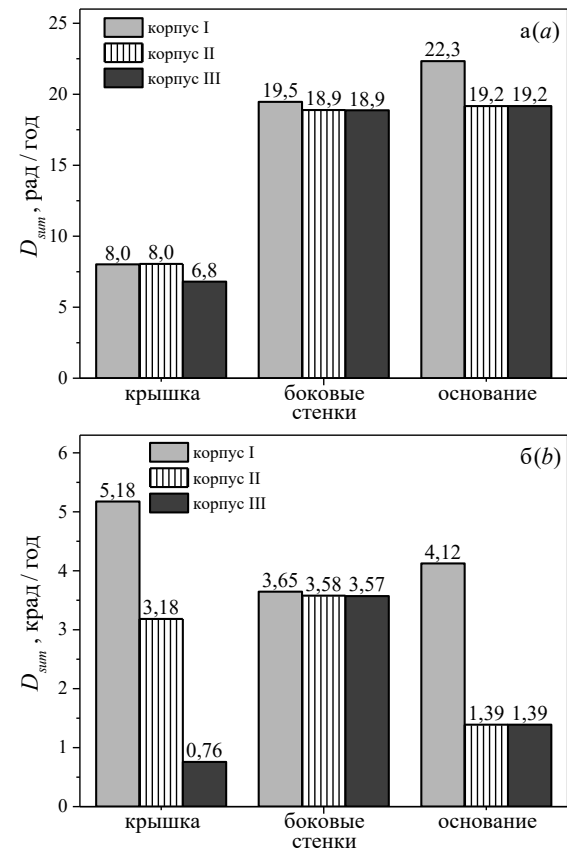


Рис. 4. Поглощенная доза через разные элементы корпусов: а – на НКО; б – на СКО

Fig. 4. Absorbed dose through different parts of the packages: а – at LEO; б – at MEO

На НКО увеличение массовой толщины крышки с 0,59 г/см² до 0,76 г/см² не изме-

няет величину накопленной дозы через данный элемент корпуса, а при увеличении до  $1.67 \text{ г/см}^2$  – доза уменьшается всего лишь в 1.2 раза (рис. 4а). Увеличение массовой толщины основания с  $0.84 \text{ г/см}^2$  до  $1.67 \text{ г/см}^2$  также приводит к уменьшению накопленной через основание дозы всего лишь в 1.2 раза (рис. 4а). В целом, применение специализированного корпуса II на низкой орбите уменьшает дозовую нагрузку с 49.8 рад/год до 46.1 рад/год, а корпуса III – с 49.8 рад/год до 45.9 рад/год, и эффективность ЭЛРЗ оказывается весьма незначительной (табл. 1).

В то же время на СКО увеличение массовой толщины крышки с  $0.59 \text{ г/см}^2$  до  $0.76 \text{ г/см}^2$  уменьшает накопленную через крышку дозу в 1.6 раз, а наращивание до  $1.67 \text{ г/см}^2$  – в 6.8 раз (рис. 4б). Усиление же массовой толщины основания до  $1.67 \text{ г/см}^2$  уменьшает накопленную через него дозу почти в 3.0 раза (рис. 4б). В итоге, корпус II позволяет снизить полную дозовую нагрузку с 12.9 крад/год до 8.2 крад/год, а эффективность одновременного применения ЭЛРЗ для крышки и основания в корпусе III составляет 2.2 раза (табл. 1).

Таблица 1. Суммарная поглощенная доза в корпусах и эффективность ЭЛРЗ  
Table 1. Total absorbed dose in the packages and efficiency of the RLPS

Корпус	НКО		СКО	
	$D_{\text{sum}}$ , рад/год	$K_{\text{эфф}}$	$D_{\text{sum}}$ , крад/год	$K_{\text{эфф}}$
I	49.8	-	12.9	-
II	46.1	1.1	8.2	1.6
III	45.9	1.1	5.8	2.2

## Заключение

Показано, что на низких орбитах применение ЭЛРЗ, уменьшает величину поглощенной дозы лишь в 1.1 раз. Однако на средних орбитах специализированный корпус с интегрированным в основание ЭЛРЗ позволяет снизить дозовую нагрузку

в 1.6 раз. При этом для компонентов с недостаточным уровнем радиационной стойкости целесообразно применять дополнительные ЭЛРЗ со стороны элемента корпуса с наименьшей массовой толщиной (крышки).

## Библиографические ссылки

1. Белоусов Е.Л., Ушкар М.Н. Конструирование блоков бортовой авиационной аппаратуры связи: учеб. пособие. Н. Новгород: НГТУ; 2005. 237 с.
2. Василенков Н.А., Максимов А.Ю., Грабчиков С.С., Ластовский С.Б. Специализированные радиационно-защитные корпуса для изделий микроэлектроники. *Технологии в электронной промышленности* 2015; (4): 87-90.
3. Spratt J.P., Passenheim B.C., Leadon R.E., Clark S., Strobel D.J. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 1997; 44(6): 2018-2025.
4. Ефремов Г.А., Епифановский И.С., Ширяев А.В., Заболотный В.Т., Милеев В.Н., Новиков Л.С. Новые материалы локальной радиационной защиты. *Физика и химия обработки материалов* 2003; (1): 34-37.
5. Чумаков А.И. Действие космической радиации на интегральные схемы. Москва: Радио и связь; 2004. 320 с.

## References

1. Belousov E.L., Ushkar M.N. Konstruirovaniye blokov bortovoy aviacionnoy apparatury svyazi [Design of aircraft communication equipment blocks]. Nizhniy Novgorod: NNSTU; 2005. 237 p. (In Russian).
2. Vasilenkov N.A., Grabchikov S.S., Maksimov A.Y., Lastovskiy S.B. Specializirovannye radiacionno-zashchitnye korpusa dlya izdelij mikroelektroniki [Specialized radiation-protective packages for microelectronics products]. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti* 2015; (4): 87-90. (In Russian).
3. Spratt J.P., Passenheim B.C., Leadon R.E., Clark S., Strobel D.J. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 1997; 44(6): 2018-2025.
4. Efremov G.A., Yepifanovskiy I.S., Shiryayev A.V., Zabolotnyy V.T., Mileyev V.N., Novikov L.S. Novyye materialy lokal'noy radiacionnoy zashchity [New materials of local radiation protection]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2003; (1): 34-37. (In Russian).
5. Chumakov A.I. Dejstvie kosmicheskoy radiatsii na integral'nye skhemy [The effect of cosmic radiation on integrated circuits]. Moscow: Radio i svyaz'; 2004. 320 p. (In Russian).

## СЕКЦИЯ 2 РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

### SECTION 2 RADIATION EFFECTS IN SOLIDS

#### NON-DESTRUCTIVE CRYSTAL ROTATION BY SHI IMPACTS

Jacques O'Connell, Danielle Douglas-Henry  
*CHRTEM, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South-Africa,*  
*jacques.oconnell@gmail.com, s212244450@mandela.ac.za*

We investigated the microstructure of single crystal NiO irradiated at 45° off-normal incidence by 593 MeV Au ions to a fluence of  $1.4 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> using electron microscope based techniques. It was found that the surface 11 µm thick layer experienced significant rotation along the direction of the incident ion beam projected onto the specimen surface while SAED showed the specimen as a whole remains single crystalline. Rotation vs depth profiles obtained from EBSD, TKD and SAED agreed well and suggests a maximum rotation of about 25° from the original <001> surface normal which is in agreement with on-line XRD measurement performed during irradiation. STEM microstructural analysis showed a high density of dislocations decorating the boundaries of nm sized cells exhibiting slight orientation differences. It was concluded that radiation induced stress buildup leads to the creation of low energy dislocation networks surrounding cells with minor orientation differences. These orientation differences are driven in along a specific direction due to unbalanced shear stress resulting from off normal irradiation and the residual stress from each thermal spike.

**Keywords:** SHI; TEM; EBSD; TKD; XRD.

#### Introduction

Swift heavy ion (SHI) of energies exceeding 1 MeV/amu are known to produce unique damage morphologies when impacting susceptible materials. These defects range from individual point defects and color centers to well aligned amorphous cylinders along the ion trajectories. The main reason for this unique mode of damage production is the intense electronic excitation along the ion path with virtually no energy lost to nuclear collisions until the very end of ion range [1-3].

A relatively under investigated effect of off normal SHI irradiation is that of a reversible collective rotation of crystalline grains [4-5]. Unfortunately, since the analysis in this work was based on XRD, very little is known about the microstructure of the rotated material and the depth dependence of the rotation.

In this work we report on the use of electron microscopy based techniques to gain further insight into the microstructure of 593

MeV Au irradiated single crystal NiO. NiO falls into the group of so-called non-amorphizable materials w.r.t. SHI irradiation as it is extremely resistant to radiation induced amorphization even up to fluences resulting in multiply overlapped ion tracks. This makes it an ideal candidate for microstructural analysis using electron diffraction based techniques as used in this work.

#### Experimental

Single crystal NiO (MaTeck) with <001> surface normal was irradiated at 45° off-normal incidence with 593 MeV Au ions at the former ISL lab in Berlin to a fluence of  $1.4 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Specimens for electron backscatter diffraction (EBSD) were prepared by ion beam cross sectional polishing using 6 keV Ar ions in a JEOL SM-09020CP polisher. Specimens for transmission electron microscopy (TEM) were prepared by standard focused ion beam (FIB) lift-out technique using an FEI Helios 650 dual beam system and the resulting lamellae

were analyzed in a JEOL ARM200F analytical TEM operating at 200 kV. EBSD and transmission Kikuchi diffraction (TKD) was performed using an Oxford Instruments (HKL) Nordlys detector mounted on a JEOL JSM7001F scanning electron microscope (SEM).

## Results

Figure 1 shows the relevant crystallographic axes and irradiation direction relative to the cross sectionally polished (denoted CP) surface of the specimen where EBSD data was collected. The orange arrow on the surface of the crystal represents the ion direction along a  $\langle 011 \rangle$  crystal axis. The yellow arrow about the  $\langle 001 \rangle$  axis pointing out of the page denotes the direction of observed crystal rotation due to irradiation.

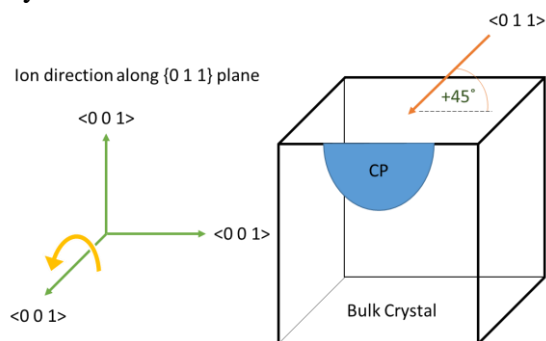


Fig. 1. Irradiation geometry

Figure 2 shows a bright field (BF) and annular dark field (ADF) STEM image pair of the irradiated material viewed along the ion direction. Dark spots visible in the BF image are ion tracks viewed edge-on. The brighter regions (more clearly visible in the ADF image) represent areas of slightly differing crystal orientation. These cells of subtle orientation difference are formed because of uncompensated shear stress buildup during irradiation. The dislocations present at the cell boundaries show up as slightly brighter lines surrounding the cells. However, the inset selected area electron diffraction (SAED) pattern shows that these misorientations are extremely small and the material remains effectively single crystal.

Figure 3 shows a plot of relative crystal orientation as a function of depth below the

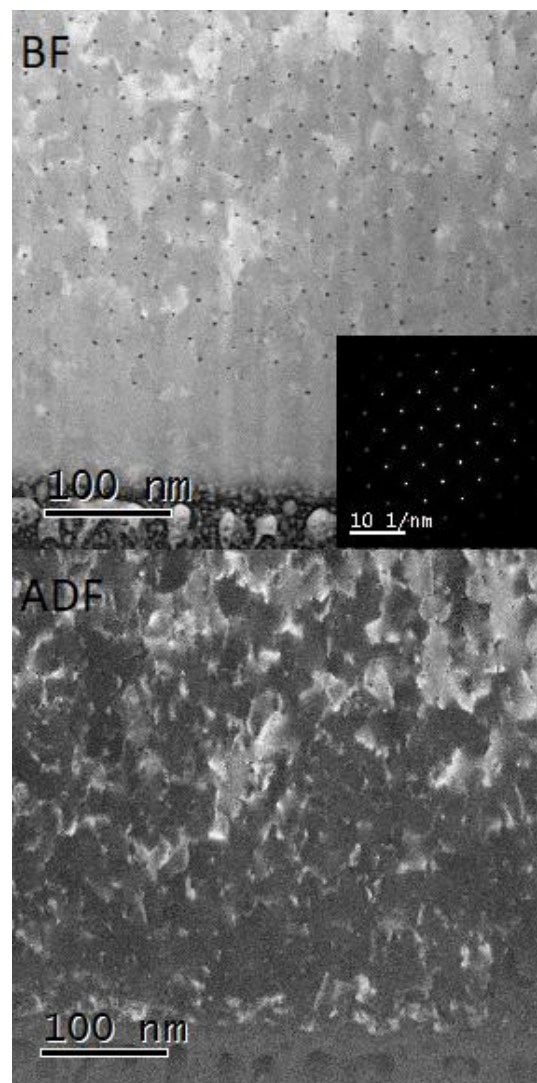


Fig. 2. BF/ADF STEM pair in a plane normal to the ion direction

irradiated surface as measured by EBSD, TKD and SAED. TKD and SAED was performed on the same lamella while EBSD was performed on the bulk crystal from which the lamella was extracted. Due to the rough unpolished surface of the specimen, data could not reliably be collected within the first 2-3  $\mu\text{m}$ .

## Discussion

Stress buildup due to repeated ion impacts and associated thermal spikes leads to the development of a dense dislocation network bounding cells of relatively low dislocation density. Uncompensated shear stress produced by the off normal incident ions leads to slip along these cell boundaries

causing minor orientation differences between adjacent cells, but over large distances produce a relatively uniform rotation of the bulk crystal. This is evident from the relatively flat contrast within dislocation bounded cells in figure 2 together with the rotation vs depth plots in figure 3.

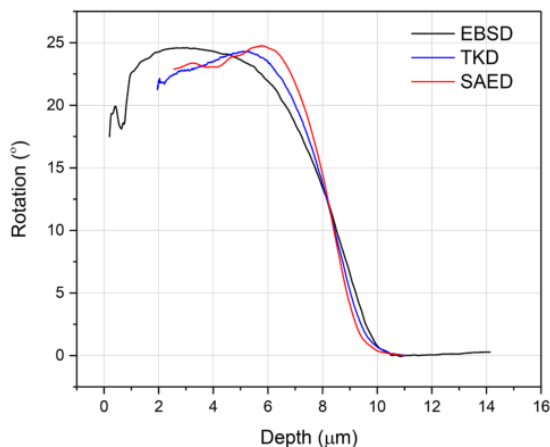


Fig. 3. Depth dependent crystal rotation curves obtained from three complimentary techniques

The areal density of visible ion tracks in figure 2 is significantly lower (400 times lower) than the ion fluence. This behavior is consistent with that of other non amorphizable materials such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6] where a steady state of track density develops when the rate of creation of new ion tracks matches that of ion induced annealing of existent tracks. Crystal rotation extends to a depth of about 11  $\mu\text{m}$  and reaches a peak relative rotation of about  $25^\circ$  within 3  $\mu\text{m}$  of the onset of rotation. Relative rotation appears to reach a steady state between the surface and this depth although large uncertainties in the first few  $\mu\text{m}$  due to a rough unpolished surface prevents extracting reliable dynamics from these curves. Good agreement between the curves generated by complimentary techniques as well as agreement with maximum rotation angle derived from on-line XRD measurement ( $26^\circ$ ) proves that all of the employed techniques may be considered suitable for obtaining depth dependent rotation curves. However due to simpler specimen preparation and higher data throughput, we conclude that EBSD is the preferable technique in this case. Because EBSD does

not require specimen thinning to electron transparency, it further minimizes the risk of stress relaxation in the specimen due to thinning.

## Conclusions

We successfully performed local crystal orientation mapping as a function of depth below the irradiated surface for SHI irradiated NiO using EBSD, TKD and SAED. Good agreement was found between techniques and results were comparable to that of on line XRD performed during the irradiation session. We conclude that for specimen preparation and data throughput reasons, EBSD is the preferable technique for future work. STEM and SAED analysis revealed an almost continuous single crystal structure interrupted by a dense network of dislocations separating cells of slight orientation differences which add up to facilitate the observed macroscopic rotation.

The authors would like to acknowledge Siegfried Klaumuenzer for the NiO specimens and fruitful discussion.

## References

1. Bouffard S., Gervais B., Leroy C. Basic phenomena induced by swift heavy ions in polymers. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 1995; 105(1-4): 1-4.
2. Chen C., Pang L.L., Lu Q., Wang L., Tan Y., Wang Z. et al. Refractive index engineering through swift heavy ion irradiation of  $\text{LiNbO}_3$  crystal towards improved light guidance. *Sci. Rep.* 2017; 7(10805): 1-7.
3. Toulemonde M., Bouffard S., Studer F. Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 1994; 91(1-4): 108-123.
4. Zizak I., Schumacher G., Darowski N., Klaumünzer S. Ion-Beam-Induced Collective Rotation of Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 2008; 101(065503): 1-4.
5. Zizak I., Darowski N., Klaumünzer S., Schumacher G., Gerlach J.W., Assmann W. Grain rotation in nanocrystalline layers under influence of swift heavy ions. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 2009; 267(6): 944-948.
6. O'Connell J.H., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E., Kirilkin N.S. Latent tracks and associated strain in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiated with swift heavy ions. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 2016; 374: 97-101.



## TRACK EVOLUTION OBSERVED IN NiO EXPOSED TO SWIFT HEAVY ION IRRADIATION

Danielle Douglas-Henry, Jacques O'Connell  
*CHRTEM, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South-Africa*  
*Danielle.Douglas-Henry@mandela.ac.za, jacques.oconnell@gmail.com*

In this study, the track evolution in single crystal Nickel Oxide (NiO) exposed to Swift Heavy Ion (SHI) irradiation has been studied using electron microscopy techniques. Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) was utilized to interrogate the microstructure of the latent tracks formed in both low fluence (non-overlapping regime) and high fluence (overlapping regime) specimens. Ion energies used were 593 MeV and 1.6 GeV, while fluences ranged from  $1.0 \cdot 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> to  $1.4 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) was used to determine the chemical composition of the “tracks” seen in high fluence samples. Elevated levels of Oxygen suggest radiolytic decomposition of NiO into O<sub>2</sub> during SHI bombardment.

**Keywords:** SHI; Electron Microscopy; STEM; EELS; NiO.

### Introduction

Exposure to swift heavy ion irradiation (SHI) is known to induce material specific changes in the microstructure. Various models are used to predict damage formation and explain such microstructural changes [1]. These changes can vary from the production of continuous cylinder-like amorphous “latent tracks” for susceptible materials, to no detectable modification for resistant materials.

Amorphous latent tracks have been seen in insulators irradiated with SHIs in the electronic slowing regime [2] whereas ionic crystals such as CaF<sub>2</sub> (that are typically radiolytic) have been seen to exhibit faceted voids along SHI tracks. In these voids Ca vacancy complexes filled with fluorine gas have been found [3]. Latent tracks have been thought to result due from the imperfect recrystallization of the molten volume along the SHI trajectory. It has been proposed that the efficiency of recrystallization is in-part related to the materials structural complexity, it's self-diffusion coefficients in the melt and it's interatomic potential [4-6]. Without electron microscopy investigations, nothing can be definitively said about the microstructural changes occurring in these materials, making it a powerful tool in investigating the structural effects of SHI.

### Experimental

In this study, the microstructural changes

in single crystal NiO(001), irradiated at 45° with 1.6 GeV to a fluence of  $1.0 \cdot 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> has been studied and compared to specimens irradiated with 593 MeV Au to a fluence of  $1.4 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Specimens were irradiated at GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt and the former ISL lab in Berlin, respectively. The respective energies yielded similar electronic stopping powers which allowed for the investigation of the progression of track formation from low to high fluences.

Standard Focused Ion Beam (FIB) lift-out procedure was used to prepare specimens investigated through Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). This was done using an FEI Helios 650 dual beam system. The lamellae were analyzed using a JEOL ARM200F analytical TEM operating at 200 kV. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) was also performed using the JEOL JEM-ARM200F which is fitted with an advanced GIF (Quantum) electron spectrometer with dual EELS capabilities.

### Results

In figure 1 a Dark Field (DF) STEM image of the low fluence specimen is seen.

In the low fluence specimens, the track morphology was observed to be typical of that in non-amorphizable materials. The latent tracks resembled discontinuous lines of small defect clusters with accompanying strain fields. Dislocations are seen to run

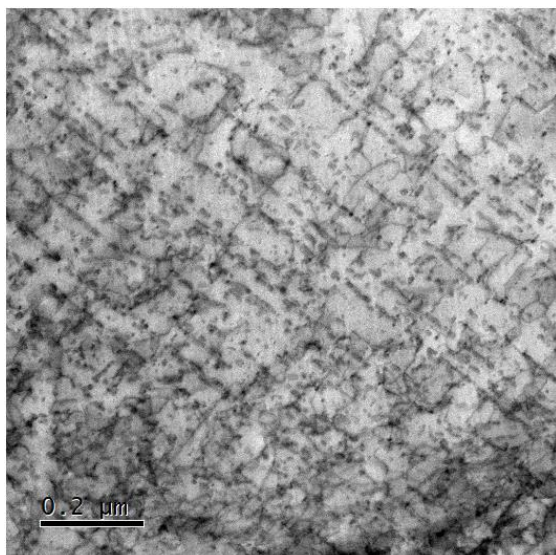


Fig. 1. DF STEM of specimen NiO(001) irradiated at +45° with 1.6 GeV Au to a fluence of  $1 \cdot 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. The tracks are oriented within the image plane. Irradiation direction was from the bottom right of the image following the <011> direction

parallel and perpendicular to the projectile direction following the primary slip directions of NiO, namely <011>.

Figure 2 shows the respective latent tracks seen in the high fluence specimen. These “tracks” seen in figure 2 are notably different as they appeared to form a line of voids along the ion projectile. Upon a more detailed inspection as seen in figure 3, the dark contrast of the tracks in a dark field image suggested they were of lower density than the surrounding material.

This was further confirmed by Fresnel contrast in defocused Transmission Electron Microscopy (TEM) images. The voids were found to exhibit a faceted nature. This is attributed to the recrystallization following the cubic structure of the crystal.

These latent tracks were the result of damage accumulation from multiple track overlaps and are thus not due to individual ions.

Figure 4 shows a Bright Field STEM image with the tracks seen head on. This was used as the EELS site of interest.

EELS revealed a reduction in both Nickel and Oxygen concentration within the void area of the “tracks” due to the overall density reduction due to the void. However, a far

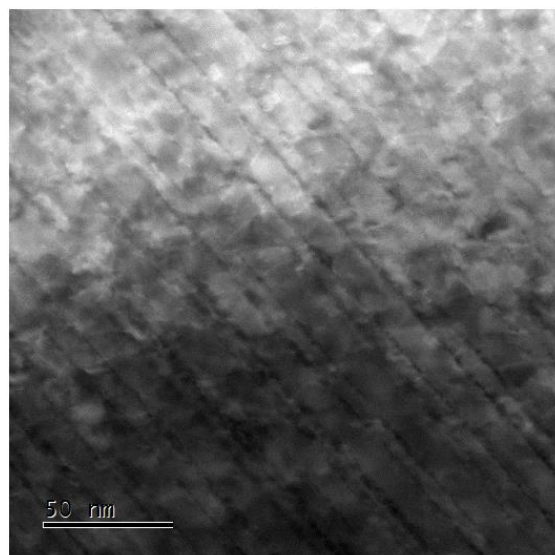


Fig. 2. DF STEM image of NiO(001) in cross section. Specimen irradiated at 45° with 593 MeV Au to a fluence of  $1.4 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Irradiation direction is from the bottom right of the image along the <011> direction

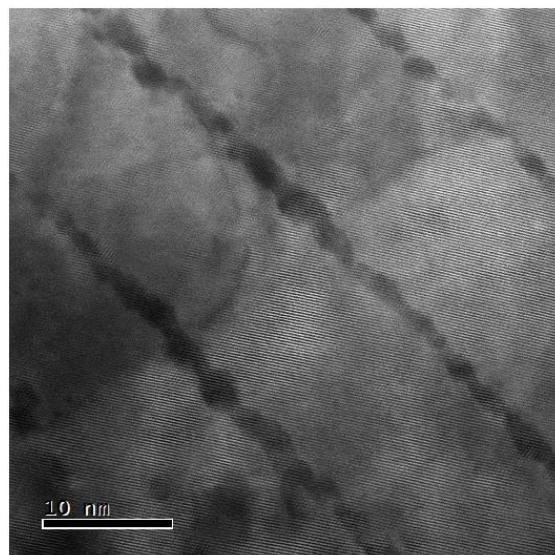


Fig. 3. Magnified DF STEM image in cross section of the high fluence “tracks”. The darker contrast within the “tracks” are indicative of a lower density

more significant reduction was observed in the Nickel concentration.

Figure 5 shows the extracted Oxygen to Nickel ratio as measured across the highlighted track seen in figure 4.

## Discussions

Areal density measurements done on specimens in the overlapping regimes found that the nearest neighbor distance remained similarly spaced despite the fluence increase.

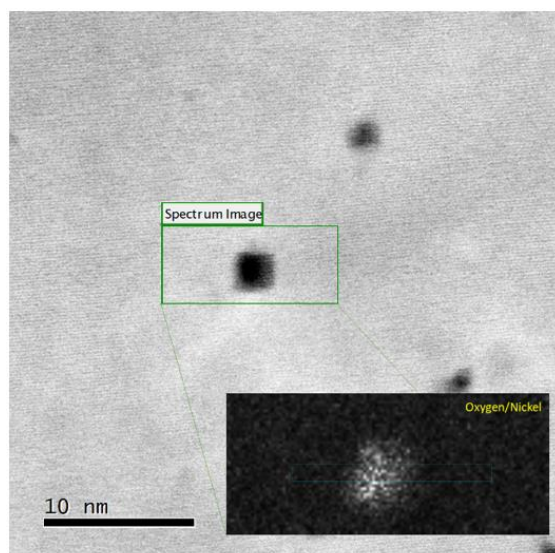


Fig. 4. A BF STEM image of the site of interest along with an inset of the ratio of Oxygen to Nickel as determined by EELS

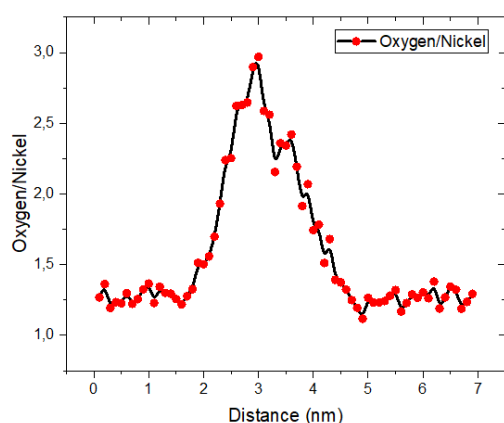


Fig. 5. The ratio of Oxygen to Nickel across the track

This further suggests the increased levels of Oxygen within the tracks.

The data suggested some saturation density of “tracks” which was far less than the irradiated fluence. An estimation of the “effective” ion track diameter yielded ~9.8 nm which was close to value of ~10 nm estimated in the low fluence specimen from diffraction contrast.

This supports the idea that the visible “tracks” are not simply due to individual ion impacts but the result of multiple impacts which. These tracks thus reached a steady state after some threshold fluence. From the EELS measurements of the high fluence

“tracks” revealed an increased relative Oxygen signal within the void. This suggests that it possibly contains O<sub>2</sub> formed from O released during radiolytic decomposition of the NiO from SHI radiation.

## Conclusions

Track evolution in single crystal Nickel Oxide (NiO) was successfully studied using electron microscopy techniques. STEM yielded visible differences in low fluence (non-overlapping regime) and high fluence (overlapping regime) specimens. Low fluence tracks resembled discontinuous lines while high fluence specimens revealed faceted voids along the ion projectile. EELS was used to determine the chemical composition of the “tracks” seen in high fluence samples. Elevated levels of Oxygen suggest radiolytic decomposition of NiO into O<sub>2</sub> during SHI bombardment.

## Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Siegfried Klaumünzer for the provision of the NiO specimens used in this study as well as all his valuable discussions.

## References

1. Dufour C. and Toulemonde M. *Ion Beam Modification of Solids* 2016; 61: 63-104.
2. Fleischer R.L., Price B.P., and Walker R.M., *Nuclear Tracks in Solids*. University of California Press, 2011.
3. Karlušić M., *et al.* On the threshold for ion track formation in CaF<sub>2</sub>, *New J. Phys.* 2017; 19(2).
4. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O’Connell J.H., A. Janse van Vuuren, Skuratov V.A., and Volkov A.E. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation. *Sci. Rep.* 2019; 9(1): 1-10.
5. O’Connell J.H., Skuratov V.A., A. Janse van Vuuren, and Rymzhanov R.A. Overview of SHI induced track morphology in crystalline non-metals from direct observation with TEM. *Acta Phys. Pol. A* 2019; 136(2): 233-236.
6. O’Connell J.H., Lee M.E., Skuratov V.A., and Rymzhanov R.A. SHI induced tetragonal tracks in natural zirconia. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2020. 473; 1-5.

## HIGH ENERGY HEAVY ION TRACKS IN NANOCRYSTALLINE SILICON NITRIDE

Anel Ibrayeva<sup>1), 2)</sup>, Alisher Mutali<sup>1), 2), 3)</sup>, Alexander Sohatsky<sup>1)</sup>, Arno Janse van Vuuren<sup>4)</sup>,  
Jacques O'Connell<sup>4)</sup>, Vladimir Skuratov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research,  
20 Joliot Curie Str., Dubna, Russia, a.d.ibrayeva@gmail.com, skuratov@jinr.ru, mutali@jinr.ru*

<sup>2)</sup>*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., Almaty, Kazakhstan*

<sup>3)</sup>*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., Nur-Sultan, Kazakhstan*

<sup>4)</sup>*Centre for HRTEM, Nelson Mandela University, University Way, Summerstrand,  
Port Elizabeth, South Africa, arnojvv@gmail.com, jacques.oconnell@gmail.com*

Silicon nitride is the only nitride ceramic where latent tracks have been registered. There is almost no data devoted to nanocrystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$  despite the actuality of studying properties of nanomaterials, in particular a radiation stability. This work was dedicated to study effect of irradiation with high energy heavy ions in nanocrystalline silicon nitride by TEM means being the unique direct research method available for nanomaterials. The threshold electronic loss power was estimated at  $\sim 17$  keV/nm level based on the determined track radii. The comparative analysis of present results and previous data for polycrystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$  irradiated at the same conditions gives a reason to expect the radiation stability of silicon nitride should not depend on the crystal grain size sufficiently.

**Keywords:** nanomaterials; silicon nitride; swift heavy ion irradiation; latent track; radiation stability.

### Introduction

Nanocrystalline materials are an actual task for researchers over the world recently, as a decrease of the grain size can induce changes in their properties, in particular in a radiation stability [1-4]. On the one hand, a high density of grain boundaries can act as a highly efficient sink for annihilation of interstitial point defects and vacancies created during irradiation [1-5] and improves radiation characteristics. On the other hand, a difficult energy transfer through the material promotes a growth of number of radiation damages due to the localized energy distribution within the grain diameter sized in a nanometer scale [5-7]. The mechanism of radiation damages in the nanostructured material is determined depending on which of processes above is dominant in a specific case.

Among isolators,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  play the unique role as materials of silicon micro- and nanoelectronics [8]. Silicon nitride being the only nitride ceramic where latent tracks have been registered is of interest for study its radiation behavior. By now, most previous works have been aimed to study radiation-induced changes in properties of amorphous films [7-13] and polycrystals [8, 14-18] of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , whereas there is almost no data about its nano-

crystalline state (nc- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

A special attention should be paid for methods to study properties and effect of latent tracks. In major cases means as RBS, SAXS, AFM and FTIR, chemical etching [for instance, 1, 8-11, 18, 19] were used, and fewer works [1-2, 7, 14-17] presented results obtained by transmission electron microscopy (TEM) being by the way one and only direct method to study SHI defects. High resolution TEM allows to determine track characteristics as a continuity/discontinuity and a size with a minimal error, what gives a base for a verification of different models and as a consequence for widening a data about the mechanism of forming defects under different irradiation conditions. Additionally, TEM should be underlined to be the most suitable method to study defects in individual crystallites, which is principally actual for nanomaterials. Thus, based on all points above the present work is decided to aim to study a high energy heavy ions impact on radiation stability of nanocrystalline silicon nitride.

### Experimental

Commercially available nanocrystalline powder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sedimented on TEM grids were used as targets for irradiation. Specimen were



irradiated with 710 MeV Bi to fluence  $5 \cdot 11 \text{ cm}^{-2}$  at U-400 cyclotron in the FLNR of JINR (Dubna, Russia) and 220 MeV Xe to fluence  $5 \cdot 11 \text{ cm}^{-2}$  at DC-60 cyclotron in INP (Nur-Sultan, Kazakhstan). Different thick aluminum foils were used to variate electronic stopping powers. Microstructural analysis was done with a JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> or ARM200F TEM operated at 200 kV in the Centre for HRTEM in Nelson Mandela University (Port Elizabeth, South Africa), and with Talos<sup>TM</sup> F200i S/TEM operated at 200 kV in the FLNR of JINR.

## Results

Typical TEM images of nanocrystalline silicon nitride (nc-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) irradiated with high energy heavy ions are presented in Fig.1.

Results of electronic stopping powers of incident ions calculated with SRIM-2016 and average radii of latent tracks in nc-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are given in Table 1 and Fig.2. No tracks were found in samples irradiated with 710 MeV Bi and thicker than 27  $\mu\text{m}$  Al foil, that means threshold electronic stopping power  $S_{\text{et}}$  should be more than 16.5 keV/nm. Analysis of points in Fig.2 confirms this statement and allows to estimate a  $S_{\text{et}}$  value of nanocrystalline silicon nitride  $\sim 17 \text{ keV/nm}$ .

Table 1. Electronic stopping powers  $S_e$  and mean track radii in nc-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Ion, energy, MeV	Foil thick, $\mu\text{m}$	$S_e$ , keV/nm	R, nm
<sup>209</sup> Bi, 710	no	33.58	$1.7 \pm 0.2$
	14	30.4	$1.5 \pm 0.3$
	17.4	28.83	$1.7 \pm 0.2$
	19	27.33	$1.6 \pm 0.3$
	23	23.62	$1.2 \pm 0.4$
	27	19.04	$0.9 \pm 0.4$
	28.7	16.53	no
	34.7	11.34	no
<sup>131</sup> Xe, 220	no	22.12	$1.12 \pm 0.2$

In [14] of Zinkle et al and our previous works [15-17] track sizes were determined in polycrystalline silicon nitride p-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> irradiated under the same conditions in the individual track regime (710 MeV Bi and 220 MeV Xe to fluence of  $5 \cdot 11 \text{ cm}^{-2}$ ). The radii for p-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were equal  $1.7 \pm 0.2 \text{ nm}$  and  $1.0 \pm 0.2 \text{ nm}$

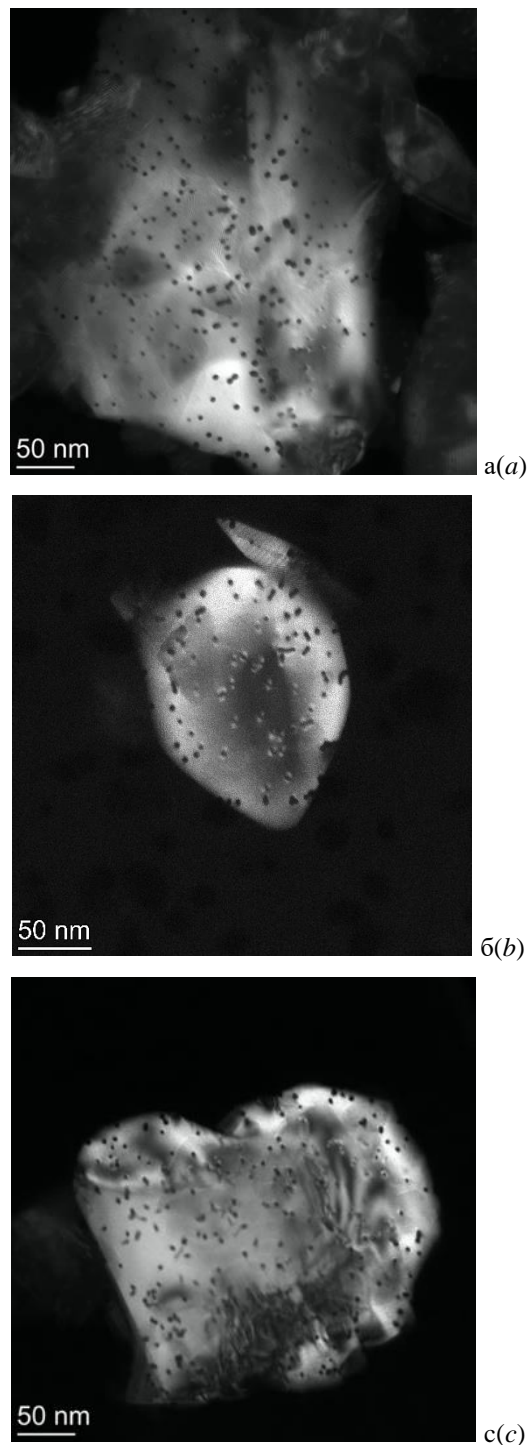


Fig. 1. TEM images of nc-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> irradiated with 710 MeV Bi a) without foil; b) with 14  $\mu\text{m}$  Al foil; c) with 23  $\mu\text{m}$  Al foil

for bismuth and xenon ions respectively. Matching the previous results and the data in this work shows almost same values for poly- and nano- silicon nitride within the margin of error that allows to suppose their comparable radiation stabilities too. Additionally, it confirms with the estimated threshold conditions

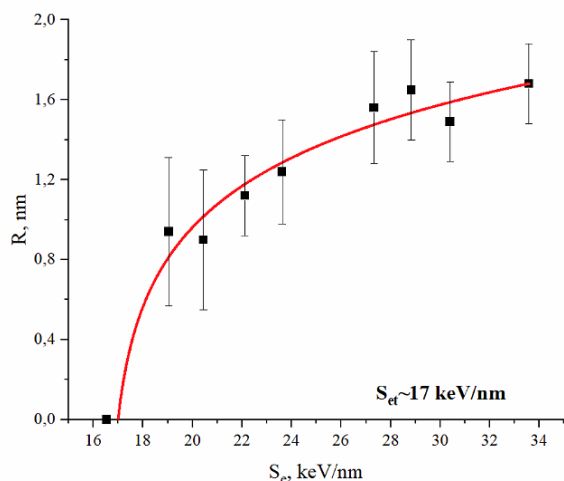


Fig 2. Latent tracks radii in nc-  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as a function of electronic energy loss

$\sim 18$  keV for p- $\text{Si}_3\text{N}_4$  in [16, 17] and  $\sim 17$  keV for nc- $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtained in the present work.

## Conclusion

Based on experimentally determined track radii for 710 MeV Bi and 220 MeV Xe irradiation of nc- $\text{Si}_3\text{N}_4$  threshold electronic stopping power was found to be equal  $\sim 17$  keV/nm. The comparative analysis of data for this material in poly- and nanostate determines almost the same values of latent track size and threshold conditions and, consequently, it is expected that a radiation stability of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  should not depend on the grain size sufficiently.

## Acknowledgements

The work was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan [grant No AP09058081 “Radiation stability of dielectric nanoparticles in oxide dispersion-strengthened alloys against irradiation with heavy ions of fission fragment energy”].

## References

1. Cureton W. F. et al. Grain size effects on irradiated  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ , and  $\text{UO}_2$ . *Acta Materialia* 2018; 160: 47-56.
2. Shen T. D. et al. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ . *Appl. Phys. Lett.* 2007; 90(26): 263115.

3. Zhang J. et al. Enhanced radiation resistance of nanocrystalline pyrochlore  $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_2\text{O}_7$ . *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94(24): 243110.
4. Nita N., Schaeublin R., Victoria M. Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline materials. *J. Nucl. Mat.* 2004; 329: 953-957.
5. Liu W. et al. Irradiation induced microstructure evolution in nanostructured materials: a review. *Materials* 2016; 9(2): 105-119.
6. Berthelot A. et al. Nanometric size effects on irradiation of tin oxide powder. *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* 1998; 146(1-4): 437-442.
7. Grover V. et al. Effect of grain size and microstructure on radiation stability of  $\text{CeO}_2$ : an extensive study. *PCCP* 2014; 16(48): 27065-27073.
8. Kitayama T. et al. Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV  $\text{C}_{60}$  ions *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* 2015; 356: 22-27.
9. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 2017; 187(5): 465-504.
10. Canut B. et al. Ion-induced tracks in amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films. *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* 2008; 266(12-13): 2819-2823.
11. Mota-Santiago P. et al. Nanoscale density variations induced by high energy heavy ions in amorphous silicon nitride and silicon dioxide. *Nanotechnology* 2018; 29(14): 144004.
12. Vlasukova L. A. et al. Ion tracks in amorphous silicon nitride. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 2010; 74(2): 206-208.
13. Vlasukova L. et al. Etching of latent tracks in amorphous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Simulation and experiment. *Vacuum* 2016; 129: 137-141.
14. Morita Y. et al. Surface effect on ion track formation in amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films. *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* 2013; 315: 142-145.
15. Zinkle S. J., Skuratov V. A., Hoelzer D. T. On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* 2002; 191(1-4): 758-766.
16. Janse van Vuuren A. et al. Analysis of the microstructural evolution of silicon nitride irradiated with swift Xe ions. *Ceramics Int.* 2020; 46(6): 7155-7160.
17. Janse van Vuuren A. et al. Latent tracks of swift Bi ions in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Mat. Res. Exp.* 2020; 7(2): 025512.
18. Ibrayeva A. et al. iTS Model-Based Analysis of Track Formation in Crystalline and Amorphous Silicon Nitride. *Proceedings of the 13th International Conference of the Interaction of Radiation with Solids*; Minsk, Belarus, 2019: 97-99.
19. Sigrist A., Balzer R. Untersuchungen über die Bildung von Tracks in Kristallen. *Helv. Phys. Acta* 1977; 50: 49.
20. Komarov F.F. et al. Etched track morphology in  $\text{SiO}_2$  irradiated with swift heavy ions. *Lith J Phys.* 2009; 49(1): 111-115.

## MICROSCOPICS OF ION TRACK FORMATION IN THE BULK AND AT THE SURFACE

R.A. Rymzhanov<sup>1)</sup>, N.A. Medvedev<sup>2), 3)</sup>, J.H. O'Connell<sup>4)</sup>, V.A. Skuratov<sup>1), 5), 6)</sup>,  
A. Janse van Vuuren<sup>4)</sup>, S.A. Gorbunov<sup>7)</sup>, A.E. Volkov<sup>1), 7), 8)</sup>

<sup>1)</sup>Joint Institute for Nuclear Research,

6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia, rymzhanov@jinr.ru

<sup>2)</sup>Institute of Physics, Czech Academy of Sciences,

2 Na Slovance, 182 21 Prague 8, Czech Republic

<sup>3)</sup>Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences,

3 Za Slovankou, 182 00 Prague 8, Czech Republic

<sup>4)</sup>Nelson Mandela University, University way, Summerstrand, 6001 Port Elizabeth, South Africa

<sup>5)</sup>National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoye sh., 115409 Moscow, Russia

<sup>6)</sup>Dubna State University, 19 Universitetskaya Str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia

<sup>7)</sup>P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,

53 Leninskij Ave., 119991 Moscow, Russia

<sup>8)</sup>National Research Center «Kurchatov Institute», 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

The formation of ion tracks in the bulk and near-surface regions of various dielectrics have been studied using a multiscale approach combining Monte-Carlo code TREKIS and molecular dynamics simulations. It was demonstrated that the morphology of swift heavy ion tracks in non-amorphizable oxides is determined by recrystallization of the initially disordered region, which, in turn, is governed by the kinetics of the metallic and oxygen sublattices at the crystallization surface. The presence of a free surface can significantly suppress the lattice recovery rate, producing larger structure modified tracks in the near-surface regions. Matching of simulation results with TEM images of crystalline hillocks and tracks in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revealed that the recrystallization of sub-surface tracks (~20 nm depth) in this solid requires much longer times in comparison to bulk simulations. The recrystallization processes strongly manifest themselves in the overlapping tracks regime. Overlapping of tracks in non-amorphizable solids could realize in several modes depending on the distance between the tracks: from almost complete structure recovery, to the formation of connected or isolated tracks. In contrast, track interaction in amorphizable targets has almost no effect on the defective region morphology.

**Keywords:** electronic excitation; surface damage; swift heavy ion; molecular dynamics; dielectrics.

### Introduction

Electronic stopping of a swift heavy ion (SHI) in a solid and further relaxation of the excess energy of excited electrons and lattice cause the formation of nanometric structure-modified regions around the ion trajectory. Such transformations of the structure of a material can significantly change the physical, chemical and mechanical properties of a solid, as well as its radiation resistance to other kinds of irradiations [1].

SHI irradiation is used in a wide range of applications such as creation of nanodots, production of track-etched membranes and nanostructuring of solids [1], etc. Cosmic ray effects on electronics and biological tissues, is also modeled through irradiations with SHIs.

A fundamental interest in SHI irradiation

effects arises from an extremely high level of material excitation and the ultrashort spatial and temporal scales of the subsequent kinetics. Such extreme conditions restrict an applicability of models based on macroscopic conceptions to track problems and requires appropriate microscopic approaches [2, 3].

In the present work, we review such an approach, which describes all the successive stages of SHI track formation, to shed light on the main processes of excitation of bulk dielectrics and their surface regions.

### Methods

Single crystalline  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) specimens were irradiated with 167 MeV Xe and 710 MeV Bi ions at 300 K. The irradiations were performed at fluences ranging from  $10^{10}$  to  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> at the



cyclotron complex of FLNR JINR (Dubna, Russia). High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies were carried out at the Centre for HRTEM at Nelson Mandela University (Port Elizabeth, South Africa).

An original multiscale model was applied to study the excitation and relaxation kinetics of the electronic and the ionic systems of a target exposed to swift heavy ions [4]. The approach couples the asymptotic trajectory Monte Carlo (MC) code TREKIS [5] used to determine the initial parameters of solid excitation with the classical molecular dynamics code LAMMPS [6] simulating structure transformations in the vicinity of the ion trajectory.

### Results and discussion

It was shown that 167 MeV Xe ion irradiations induces notably different damaged structures in considered targets, despite similar energy deposition and almost identical size of the initially disordered region after ion impacts [7].

MgO demonstrate no clear SHI track formations, which was also observed experimentally [8]. Only a few point defects near the ion trajectory are found. Ion passage in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forms discontinuous crystalline tracks of  $\sim 2 \pm 0.3$  nm in diameter, which coincide well with the HRTEM studies of irradiated samples. This was discussed in detail in Ref. [9]. A track in YAG is a cylindrical amorphous region with the size of  $\sim 5.1 \pm 0.2$  nm, in a reasonable agreement with TEM.

This difference can be attributed to the strong recrystallization ability of MgO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to, whereas YAG has no such behavior.

The recrystallization of a damaged region after an SHI impact can be very fast ( $\sim 20$ -70 ps), which does not allow detection of this effect directly through existing experimental techniques. One of the possible ways of an indirect study of such processes is a comparison of track morphology at different fluences: individual tracks ( $< 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), overlapping tracks ( $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) and multiple

overlapped tracks ( $> 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). One could expect a strong effect of newly produced tracks on the existing defects in the case of high recrystallization efficiency [4].

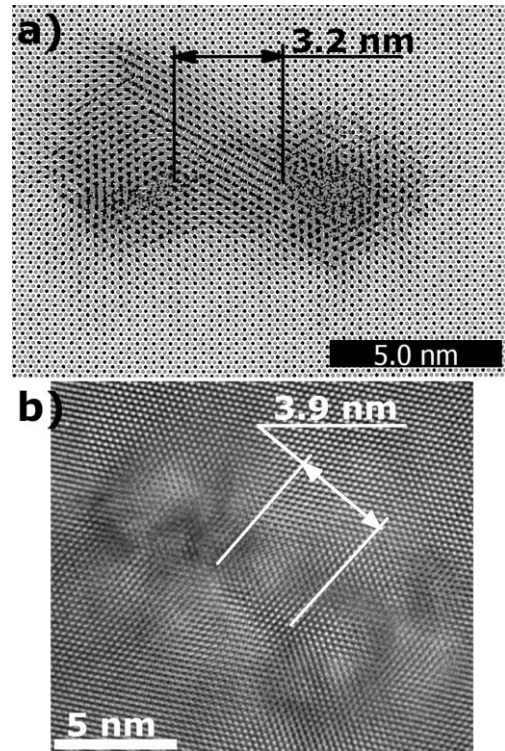


Fig. 1. (a) Results of a simulation of two subsequent impacts of Bi 700 MeV ions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 6.5 nm between trajectories. (b) TEM image of 700 MeV Bi ion tracks in  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Simulation reveals that impacts of Bi ions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at a short separation distance cause almost perfect annealing of the existing defective structure. Existing tracks recover only partially at a distance of  $\sim 6.5$  nm between track centers (3.2 nm between edges, Figure 1). A damaged region also appears, connecting the two tracks. The damaged structure between close tracks is also observed experimentally in the TEM micrograph, confirming the model predictions (4), as shown in Figure 1. Increasing of the distance between tracks up to  $\sim 8$  nm results in formation of isolated tracks.

The influence radius of the second track in YAG is smaller than that in alumina. It was demonstrated numerically and experimentally (4) that the inter-track connection forms at distances of  $\sim 1$  nm between their edges, which seems mainly due to material expan-

sion after transient melting rather than the recrystallization during cooling. At a distance of 2 nm between edges, tracks in YAG become isolated.

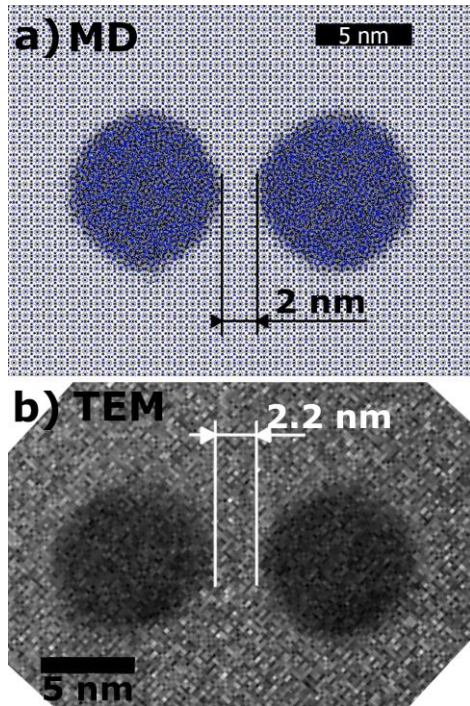


Fig. 2. (a) Results of a simulation of two subsequent impacts of Bi 700 MeV ions in YAG at 10 nm. (b) TEM image of 700 MeV Bi ion tracks in YAG

The small value of the radius of track interaction in YAG may be interpreted as an indirect experimental evidence of the absence of, or very low recrystallization rate of YAG in SHI tracks.

We have shown that recrystallization ability depends on several factors including lattice structure, mobility of atoms etc. (7). In this work, we also demonstrate that a free surface can strongly suppress recrystallization in the near-surface region. Fig. 3 shows the formation of a conical crystalline track in alumina after an ion impact. Surface effects can be seen up to a depth of ~25 nm, below which the track has a discontinuous morphology. The subsurface damaged region has a polycrystalline structure. TEM images show a reasonable agreement in the size, shape and structure of a track (10). It should be noted that according to MD results, recrystallization in the near-surface region is possible only at elevated temperatures, which

should last at least 600-800 ps, much longer in comparison to the bulk recovery typically lasting for 50-70 ps. The question arises whether there is any source of track heating that could last for such long times, which forms the topic for future dedicated studies.

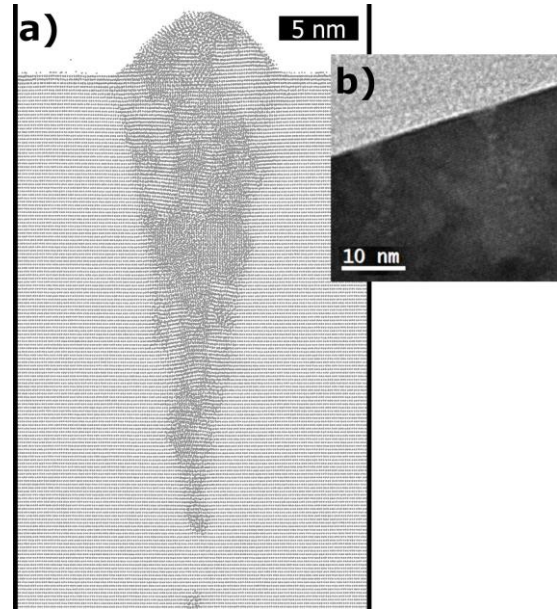


Fig. 3 (a) MD simulation of a 167 MeV Xe ion impact in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 nm slice of oxygen sublattice at 1 ns). (b) TEM image of conical tracks in  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Conclusions

We showed that in bulk non-amorphizable materials, a damaged structure in a SHI track can recover to a nearly perfect crystalline state. Amorphizable materials show almost no recovery, and the size of the transient molten region coincides with the final track. A correlation between the crystal structure and the efficiency of the material recovery in SHI tracks was revealed.

Overlap of two consequent tracks may anneal the first one, if the second track is sufficiently close. At larger distances, overlap of transient molten zone with existing track results in a connecting damaged structure between the two tracks.

The presence of a free surface strongly affects the recrystallization process producing conically shaped tracks. The crystallization of such near-surface tracks can take much longer times in comparison with the bulk.

## Acknowledgements

Financial support from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant number AP09259476) is acknowledged.

## References

1. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions. *Physics-Uspekhi*. 2017; 60(05): 435-471.
2. Wesch W., Wendler E. Ion Beam Modification of Solids. Springer, Cham; 2016.
3. Miterev A.M. Theoretical aspects of the formation and evolution of charged particle tracks. *Physics-Uspekhi*. 2002; 45(10):1019.
4. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H., Skuratov V.A., Janse van Vuuren A., Gorbunov S.A., et al. Insights into different stages of formation of swift heavy ion tracks. *Nucl Instruments Methods B*. 2020; 473: 27–42.
5. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2015; 48(35): 355303.
6. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* 1995; 117(1): 1-19.
7. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H., Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Volkov A.E. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation. *Sci. Rep.* 2019; 9(1) 3837.
8. Grygiel C., Lebius H., Bouffard S., Quentin A., Ramillon J.M., Madi T., et al. Online *in situ* x-ray diffraction setup for structural modification studies during swift heavy ion irradiation. *Rev. Sci. Instrum.* 2012; 83(1): 013902.
9. Rymzhanov R., Medvedev N.A., Volkov A.E. Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017; 50: 475301.
10. O'Connell J., Skuratov V.A., Aralbayeva G., Saifulin M., Dauletbekova A., Zdorovets M. Surface damage in TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced by swift heavy ions. In: Proceedings of International conference on Interaction of Radiation with Solids-2017. Minsk: Publishing center of BGU; 2017. p. 106.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В АЛМАЗЕ

И.И. Азарко<sup>1)</sup>, Ю.В. Сидоренко<sup>1)</sup>, И.А. Карпович<sup>1)</sup>,  
А.В. Коновалова<sup>2)</sup>, Г.В. Шаронов<sup>3)</sup>, Г.А. Гусаков<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

Изучено влияние электронного облучения на оптические и парамагнитные свойства синтетических кристаллов алмаза, различающихся структурным совершенством и содержанием никеля. Установлено, что облучение быстрыми электронами с энергией 6 МэВ при флюенсе  $1.5 \cdot 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> приводит к росту концентрации одиночных атомов азота и никеля. Облучение ускоренными электронами синтетических алмазов с высокой концентрацией С-дефекта и последующий высокотемпературный отжиг приводит к изменению только оптических свойств, а парамагнитные характеристики возвращаются к исходным значениям. Предложена модель, объясняющая резкое увеличение концентрации Р1-дефекта после электронного облучения дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> с последующим ее снижением при воздействии дозами  $3 \cdot 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> и выше, связанная с переходом парного азота в пластинах алмаза в С-форму и образованием NV-дефектов.

**Ключевые слова:** электронное облучение; кристаллы алмаза; ЭПР; спектры поглощения.

## EFFECT OF ELECTRONIC RADIATION ON NICKEL-CONTAINING DEFECTS IN DIAMOND

I.I. Azarko<sup>1)</sup>, Yu.V. Sidorenko<sup>1)</sup>, I.A. Karpovich<sup>1)</sup>,  
A.V. Konovalova<sup>2)</sup>, G.V. Sharonov<sup>3)</sup>, G.A. Gusakov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, azarko@bsu.by

<sup>2)</sup>SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»,  
KonovalovaAlex@gmail.com

<sup>3)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru

The effect of electron irradiation on the optical and paramagnetic properties of synthetic diamond crystals, differing in structural perfection and nickel content, has been studied. It was found that irradiation with fast electrons with an energy of 6 MeV at a fluence of  $1.5 \cdot 10^{17}$  el/cm<sup>2</sup> leads to an increase in the concentration of single nitrogen and nickel atoms. Irradiation with accelerated electrons of synthetic diamonds with a high concentration of the C-defect and subsequent high-temperature annealing leads to a change in only the optical properties, while the paramagnetic characteristics return to their original values. A model is proposed that explains the sharp increase in the concentration of the P1 defect after electron irradiation with a dose of  $1.5 \cdot 10^{17}$  el/cm<sup>2</sup>, followed by its decrease when exposed to doses of  $3 \cdot 10^{17}$  el/cm<sup>2</sup> and higher, associated with the transition of paired nitrogen in diamond plates to the C-form and the formation of NV defects.

**Keywords:** electronic irradiation; diamond crystals; electron paramagnetic resonance; absorption spectra.

### Введение

Красивые драгоценные камни, характеризующиеся высокой твердостью, химической стойкостью к агрессивным средам, являются еще и эталонным полупроводником для электроники [1]. Ранее [2, 3] были исследованы оптические и парамагнитные

свойства облученных электронами кристаллов синтетического алмаза при комнатной температуре. Исследования радиационного воздействия на алмазы приводит к изменению концентрации дефектов, вследствие их образования, взаимодействия с уже имеющимися собственными



дефектами и примесями.

Цель данной работы заключалась в исследовании методами оптической и парамагнитной спектроскопии свойств исходных и облученных электронами пластинок синтетического алмаза различного структурного совершенства.

### Методика эксперимента

Исследовались пластины, вырезанные из кристаллов алмазов, синтезированных в системе  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  – C при давлении 5.5 ГПа и температурах в интервале от 1650 до 1820 К. В работе [4] было показано, что в данном температурном интервале наблюдается значительное изменение эффективности захвата примеси никеля поверхностью растущего кристалла.

Облучение образцов проводилось потоком быстрых электронов с энергией 6 МэВ на линейном ускорителе НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Кристаллы алмаза исследовались методами поглощения света в ИК-, видимом и УФ-диапазонах спектра и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0.2 до 0.9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Исследования электронного парамагнитного резонанса проводились на спектрометре E-112 (Varian, США), работающем в X-диапазоне при комнатной температуре. Концентрация ПМЦ определялась методом сравнения с эталоном, в качестве которого использовался аттестованный образец угольного порошка с концентрацией центров, g-фактор определялся по известным значениям g-факторов эталонных линий в спектре ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в порошке MgO.

### Результаты и их обсуждение

Для исследованных монокристаллов синтетического алмаза были записаны

спектры поглощения в однофононной области ИК-диапазона и в видимом диапазоне. В однофононной области для всех образцов в спектрах присутствуют широкие полосы с максимумами 1130 и 1282  $\text{см}^{-1}$ , а также относительно узкие полосы 1332 и 1344  $\text{см}^{-1}$ . Все эти полосы связаны с присутствием в решетке алмаза примеси азота в различных формах [5]. Широкая полоса поглощения 1130  $\text{см}^{-1}$  и связанная с ней узкая полоса 1344  $\text{см}^{-1}$  соответствуют одиночным атомам азота в положении замещения (С-дефект). Полоса 1280  $\text{см}^{-1}$  соответствует А-дефекту (пара атомов в соседних замещающих положениях). Наконец, наличие полосы 1332  $\text{см}^{-1}$  говорит о присутствии в кристаллах одиночных атомов азота в положительно заряженном состоянии (дефект  $\text{N}^+$ ). Считается, что интенсивность поглощения в полосе дефект  $\text{N}^+$  коррелирует с содержанием в кристалле примеси никеля [6].

Концентрация С-дефектов уменьшается с ростом температуры синтеза в диапазоне  $(2\text{--}3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При этом содержание в кристаллах А-дефектов увеличивается в диапазоне  $0.1\text{--}1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, подтверждается модель образования А-дефектов в кристаллах синтетического алмаза в процессе синтеза за счет агрегации С-дефектов [4]. Концентрация дефектов  $\text{N}^+$ , в целом, коррелирует с содержанием С-дефектов.

Для всех кристаллов в видимом диапазоне спектра наблюдается характерный край примесного поглощения в диапазоне 430–480 нм, связанный с наличием С-дефектов в решетке алмаза. В диапазоне длин волн 500–850 нм наблюдается также ряд дополнительных относительно слабых полос, связанных с примесью никеля. При низких температурах синтеза, в спектрах наблюдается довольно интенсивная система полос поглощения с главной полосой 658.4 нм. Эта система связывается с наличием в кристаллах отрицательно заряженных ионов никеля в положении замещения  $\text{Ni}_s^-$  [5, 6]. В целом, наблюдается

определенная корреляция между интенсивностями поглощения в системе 658.4 нм и в полосе  $1332\text{ см}^{-1}$ , связанной с дефектом  $\text{N}^+$ . Однако зависимость нелинейная.

С ростом температуры синтеза в интервале 1650-1750 К интенсивность поглощения в системе 658.4 нм снижается в несколько раз. При температурах синтеза  $T \geq 1750\text{ К}$  в спектрах начинает проявляться поглощение в системе 732.2 нм, интенсивность которого увеличивается с ростом температуры. Данная система соответствует сложному комплексу, содержащему атомы никеля и азота и вакансии [5]. Данный комплекс, по-видимому, образуется в результате агрегации точечных примесных дефектов.

В спектрах ЭПР ряда исходных пластин алмаза в области малых значений напряженности магнитного поля наблюдаются широкие сигналы, обусловленные присутствием остаточной примеси металлов. Для всех исследованных образцов парамагнитная система качественно не отличается: в спектрах ЭПР кристаллов алмаза с большим содержанием азотной примеси при комнатной температуре присутствуют P1-центры (одиночные атомы азота в узлах кристаллической решетки) и обменно-связанные ассоциаты азота, а при температуре жидкого азота также сигналы с  $g = 2.0319$ , связанные с отрицательно заряженным ионом никеля в узле решетки (центр W8 [7]).

Концентрация центров W8 коррелирует с содержанием в кристаллах дефектов  $\text{N}^+$  (рис. 1). Однако при низких концентрациях парамагнитного никеля зависимость не стремится к нулю. Это говорит о том, что атомы азота могут отдавать свободный электрон не только атомам никеля, но и другим дефектам, которые не регистрируются в оптических и ЭПР измерениях.

Интересно отметить, что для всех исследованных образцов концентрация одиночных атомов азота в положении (P1-центр) ниже, чем концентрация аналогичных дефектов, определенная методом ИК-спек-

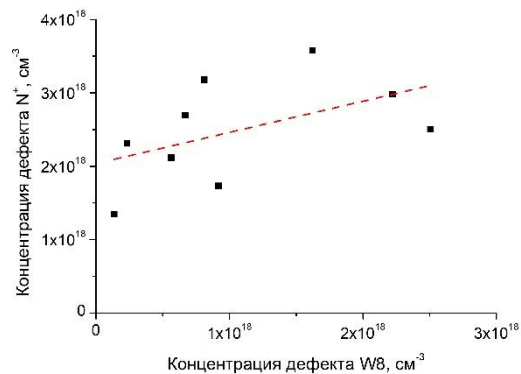


Рис. 1. Зависимость концентрации дефектов  $\text{N}^+$  по данным ИК-спектроскопии от содержания в кристаллах парамагнитного центра W8

Fig. 1. Dependence of the concentration of  $\text{N}^+$  defects according to IR spectroscopy data on the content of the paramagnetic center W8 in the crystals

троскопии (C-дефект). Причем соотношение этих концентраций сильно зависит от содержания в кристаллах дефекта  $\text{N}^+$  (рис. 2).

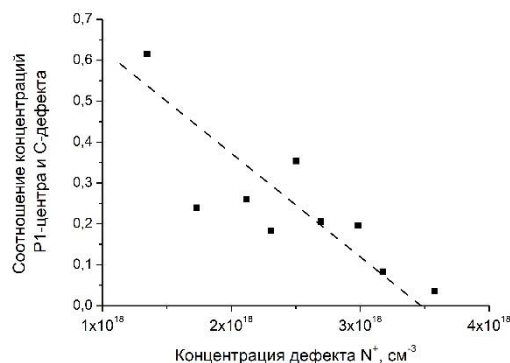


Рис. 2. Зависимость соотношения концентраций P1-центров и C-дефектов от концентрации дефекта  $\text{N}^+$

Fig. 2. Dependence of the ratio of the concentrations of P1 centers and C defects on the concentration of the  $\text{N}^+$  defect

Так, при увеличении концентрации дефекта  $\text{N}^+$  с  $1.4$  до  $3.6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$  наблюдается уменьшение отношения концентраций P1-центров к концентрации C-дефектов с  $0.6$  до  $0.03$ . Отсюда следует, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах.

Облучение ускоренными электронами дозами  $\leq 3.0 \cdot 10^{17}\text{ эл/см}^2$  не приводит к заметным изменениям в спектрах ИК-поглощения образцов. При более высоких дозах

наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения дефектов  $N^+$ .

Прирост концентрации ионизованных атомов азота при дозе облучения  $3.0 \cdot 10^{18}$  эл/см<sup>2</sup> составляет  $(1.0-1.5) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Рост концентрации дефектов  $N^+$ , по-видимому, связан с переходом свободного электрона от атома азота к образующимся при облучении вакансиям.

В видимом диапазоне спектра с ростом флюенса ускоренных электронов наблюдается смещение края примесного поглощения в длинноволновую область, связанное с образованием отрицательно заряженных вакансий (дефект ND1). Сама полоса ND1 не наблюдалась из-за сильного поглощения для  $\lambda < 500$  нм. Кроме того, появляется дополнительная широкая полоса поглощения с максимумом 600 нм. Положение этой полосы приблизительно соответствует дефекту GR1 (нейтральная вакансия), однако бесфононные линии, соответствующие этому дефекту, не проявляются. При дозах  $\leq 3.0 \cdot 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> не наблюдается заметных изменений в системе 658 нм. При более высоких дозах облучения происходит снижение интенсивности поглощения, связанного с отрицательно заряженными ионами никеля.

Облучение ускоренными электронами пластин алмазов с различным содержанием примеси азота и никеля в парамагнитном состоянии должно вызывать образование нейтральных и отрицательно заряженных вакансий, которые способствуют существенной трансформации парамагнитной системы кристаллов. В нашем случае для всех образцов наблюдалось первоначальное увеличение концентрации примесного азота и никеля в парамагнитном состоянии при флюенсе  $1.5 \cdot 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>, а также снижение времени спин-спиновой релаксации. При дальнейшем облучении образцов происходит уменьшение числа парамагнитных центров P1 и никеля, а также рост сигнала ЭПР с  $g=0.0024$ , выявляемого при мощностях СВЧ излучения выше 15 мВт. Концентрации парамагнит-

ных центров никеля в кристаллах изменяются при облучении несколько отличным от азотсодержащих дефектов образом. В кристаллах алмаза смещенные из узлов атомы азота могут вновь занять узловые положения, не меняя таким образом общего числа дефектов P1 в кристалле, однако, для более тяжелых ионов никеля это маловероятно.

## Заключение

Изменения в спектрах ЭПР с ростом дозы облучения может быть связано с изменением зарядового состояния дефектной системы в исследуемых кристаллах. Так, согласно данным, приведенным на рис. 2, изменение концентрации дефекта  $N^+$  на  $1.0 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует ионизации 3-5% C-дефектов, может привести к изменению интенсивности сигнала P1-центров в несколько раз.

## 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* 2009; (3): 183 с.
2. Азарко И.И., Карпович И.А., Игнатенко О.В., Конавалова А.В., Ластовский С.Б., Комар В.А. Влияние флюенса ускоренных электронов на парамагнитные свойства НРНТ алмазов. «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф. Минск. 2019. Мн.: Изд. Центр БГУ, 2019. С.126-129.
3. Поклонский Н.А., Гусаков Г.А., Баев В.Г., Лапчук Н.М. Оптические и парамагнитные свойства облученных электронами и отожженных кристаллов синтетического алмаза. *Физика и техника полупроводников* 2009; 43(5): 595-603.
4. Гусаков Г.А., Шумович Ю.М. Зависимость оптических характеристик монокристаллов синтетического алмаза от условий выращивания. Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы VI Международной научной конференции Минск, Беларусь, 15-18 октября 2013 г. Т. 3. С. 128-130.
5. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
6. Collins A.T., Kanda H., Isoya J., Ammerlaan C.A.J., van Wyk J.A. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst. *Diamond and Related Materials* 1998; 7: 333-338.
7. Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., and Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR



studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity. *Phys. Rev. B.* 1990; 41: 3905-3913.

## References

1. Vins V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. Physical bases of modern methods of ennobling natural diamonds and brilliants. *Precious metals. Gems.* 2009; (3): 183 p. (In Russian)
2. Azarko I.I., Karpovich I.A., Ignatenko O.V., Kononova A.V., Lastovsky S.B., Mosquito V.A. Influence of the fluence of accelerated electrons on the paramagnetic properties of NRHT diamonds. "Interaction of radiation with a solid". Materials of the 13th Int. conf., Minsk, 2019. Ed. BSU Center, 2019: 126-129. (In Russian).
3. Poklonsky N.A., Gusakov G.A., Baev V.G., Lapchuk N.M. Optical and paramagnetic properties of electron-irradiated and annealed synthetic diamond crystals. *Physics and technology of semiconductors* 2009; 43(5): 595-603. (In Russian)
4. Gusakov G.A., Shumovich Yu.M. Dependence of the optical characteristics of synthetic diamond single crystals on the growing conditions. Actual problems of solid state physics: materials of the VI International Scientific Conference Minsk, Belarus, October 15-18, 2013; Vol. 3: 128-130. (In Russian)
5. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
6. Collins A.T., Kanda H., Isoya J., Ammerlaan C.A.J., van Wyk J.A. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst. *Diamond and Related Materials* 1998; 7: 333-338.
7. Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., and Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity. *Phys. Rev. B.* 1990; 41: 3905-3913.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ДЕФЕКТОВ В ИОННО-ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

В.И. Белько

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

Для моделирования роста кластеров собственных междоузлий и формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется система дифференциальных уравнений реакции, которая может быть получена из системы уравнений реакции-диффузии интегрированием искомых функций по пространству. Получено отношение концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации в зависимости от времени при разных значениях температуры и разном количестве уравнений в системе. Показано, что модель, основанная на системе обыкновенных дифференциальных уравнений, является приемлемой и в то же время намного более экономичной альтернативой системе уравнений реакции-диффузии – параболической системе уравнений в частных производных.

**Ключевые слова:** ионная имплантация; собственные междоузлия; {311}-дефекты в кремнии; моделирование.

## SIMULATION OF THE FORMATION OF DEFECT CLUSTERS IN ION-IRRADIATED SILICON

Viktor Belko

*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, belko@bsu.by*

To simulate the growth of clusters of intrinsic interstitials and the formation of {311}-defects in silicon during postimplantation annealing, a system of differential equations is used, which can be obtained from the system of reaction-diffusion equations by integrating the distributions of n-interstitial clusters over space. The ratio of the concentration of free interstitials to their equilibrium concentration is obtained as a function of time for different temperatures and a different number of equations in the system. It is shown that the model based on the system of ordinary differential equations is an acceptable and at the same time much more economical alternative to the system of reaction-diffusion equations - a parabolic system of partial differential equations.

**Keywords:** ion implantation; self-interstitials; {311}-defects in silicon; modeling.

### Введение

Моделирование имплантации ионов и отжига образовавшихся дефектов с учетом временно-ускоренной диффузии является неотъемлемым этапом при разработке и оптимизации технологии изготовления интегральных схем. Для моделирования физических процессов, протекающих в ходе имплантации и последующего отжига, применяются квантово-химические расчеты, классическая молекулярная динамика, кинетический метод Монте-Карло и численное решение уравнений реакции-диффузии. При моделировании с помощью системы уравнений реакции-диффузии [1] интересующие нас физические процессы должны быть описаны системой дифференциальных уравнений. Обычно это урав-

нения в частных производных параболического типа, где появление или исчезновение частиц описывается скоростями этих процессов и диффузионными параметрами. Скорость реакции определяется параметрами, которые характеризуют взаимодействие.

В данной работе для моделирования роста кластеров собственных междоузлий и формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется система дифференциальных уравнений реакции, которая может быть получена из системы уравнений реакции-диффузии интегрированием искомых функций по пространству. Указанная модель аналогична, но не совпадает с моделью, предложенной в [2].

## Результаты и их обсуждение

Сформулируем математическую модель, описывающую перераспределение дефектов (одиночных междоузлий и междоузлий в кластерах) во время отжига ионно-имплантированного кремния с учетом размеров кластеров в виде задачи Коши для системы уравнений реакции:

$$\frac{dI}{dt} = -D_I I / R_p - 2k_1^+ I^2 + 2k_2^- I(2) + \sum_{n=2}^{N-1} (-k_n^+ I(n) \cdot I + k_{n+1}^- I(n+1)), \quad (1)$$

$$\frac{dI(n)}{dt} = k_{n-1}^+ I(n-1) \cdot I - k_n^+ I(n) \cdot I - k_n^- I(n) + k_{n+1}^- I(n+1), \quad n = 2, \dots, N-1 \quad (2)$$

$$\frac{dI(N)}{dt} = k_{N-1}^+ I(N-1) \cdot I - k_N^- I(N), \quad (3)$$

$$I(0) = D_{impl}, I(n)|_{t=0} = 0 \quad (4)$$

Задача Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1)-(4) описывает процессы диффузии одиночных междоузлий, захват одиночных междоузлий в кластеры и их эмиссию из кластеров.

Здесь  $I, I(n)$  – суммарные по всему слою (толщины  $L$ ) концентрации одиночных междоузлий и междоузлий в кластерах размера  $n$ ,  $D_I$  – коэффициент диффузии одиночных междоузлий,  $k_n^+, k_n^-$  – кинетические коэффициенты прямой и обратной реакций для кластера размера  $n$ , соответственно,  $N$  – максимально возможное количество междоузлий в кластере,  $D_{impl}$  – начальная доза одиночных междоузлий (равная дозе имплантированных ионов).

Поверхность слоя будем считать идеальным стоком для дефектов, а поток свободных междоузлий к поверхности приближенно описывается слагаемым  $-D_I I / R_p$  в уравнении (1).

Значение коэффициента диффузии одиночных междоузлий  $D_I$  и их равновесная концентрация  $I^{eq}$ , а также величины кинетических постоянных, взяты из работ [1, 2].

В соответствии с [1], критический размер кластеров, при котором происходит переход их в качественно новое состояние ({311}-дефекты), принят равным  $n = 10$ . При переходе в это новое состояние значе-

ния коэффициентов прямых реакций скачкообразно увеличиваются.

Применим данную модель для описания процесса формирования {311}-дефектов в кристалле кремния во время отжига при различных температурах в результате роста кластеров собственных междоузлий, образовавшихся после имплантации ионов кремния с энергией 40 кэВ и дозой  $D_{impl} = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Начальное распределение собственных междоузлий определим в соответствии с «+1-моделью», когда на один внедренный атом после первой быстрой стадии рекомбинации дефектов приходится одно междоузлие, и будем считать, что оно описывается распределением Гаусса со стандартным отклонением 24 нм и средним значением  $R_p = 60$  нм. Соответственно, полагаем, что начальная доза одиночных междоузлий  $D_{impl}$  равна дозе имплантированных ионов.

Для численного решения задачи Коши для системы уравнений реакции (1)-(4) был применен специальный метод решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений – одностадийная схема Розенброка с комплексными коэффициентами [3].

Отношения концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации (*Supersaturation*) в ионно-имплантированном кремнии в течение постимплантационного отжига в зависимости от времени при температурах 600, 700 и 800°C, полученные в результате расчетов, представлены на рисунке 1. Количество уравнений в системе  $N = 100$ . Те же величины, экспериментально полученные в работе [4], представлены на рисунке 2. Здесь интерес для нас представляют зависимости, показанные символами: 600°C – квадраты; 700°C – треугольники; 800°C – ромбы.

Сумма всех междоузлий в зависимости от времени  $S(t)$ , которая использовалась для контроля точности, имеет следующий вид:

$$S(t) = \sum_{i=1}^N I_i \cdot i.$$

Если в уравнении (1) убрать слагаемое  $-D_I I / R_p$ , то эта сумма должна быть посто-

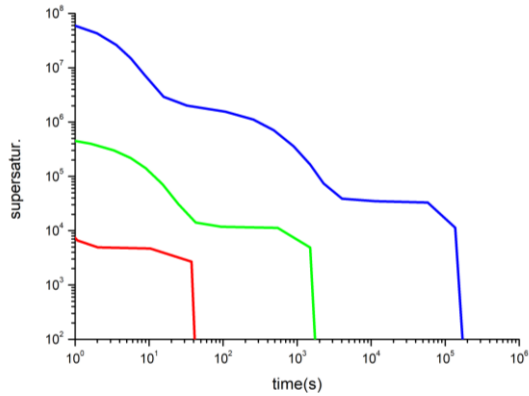


Рис. 1. Отношение концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации в зависимости от времени – расчет при 600°C (синяя кривая сверху); 700°C (зеленая кривая посередине); 800°C (красная кривая снизу)

Fig. 1. The ratio of the concentration of free interstitials to their equilibrium concentration as a function of time – calculation at 600°C (blue curve above); 700°C (green curve in the middle); 800°C (red curve below)

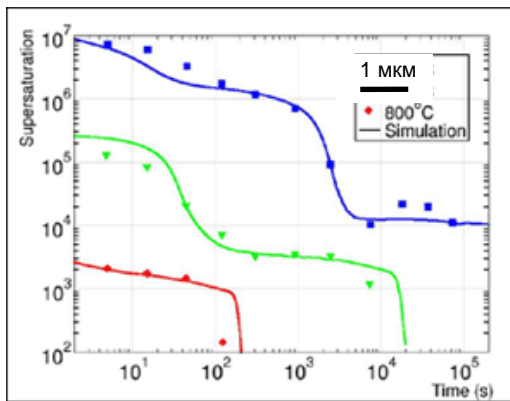


Рис. 2. Отношение концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации в зависимости от времени – эксперимент (600°C, квадраты; 700°C, треугольники; 800°C, ромбы)

Fig. 2. The ratio of the concentration of free interstitials to their equilibrium concentration as a function of time – experiment (600°C, squares; 700°C, triangles; 800°C, rhombuses)

янна и близка к константе  $D_{impl}$ . При контрольных расчетах методом Розенброка для всех трех температур отклонение  $S(t)$  от постоянной  $D_{impl}$  не превышало 0.01 %. Расчеты контрольных сумм полезны для верификации численного метода, хотя близость  $S(t)$  к постоянной величине является лишь необходимым условием его корректности.

Сравнивая полученные при численном решении отношения концентрации сво-

бодных междоузлий к их равновесной концентрации (*Supersaturation*) (рис. 1) с экспериментально полученными в работе [4] (рис. 2) можно сделать следующие выводы.

В рамках данной модели с помощью подходящих численных методов уже при количестве уравнений  $N = 100$  можно достаточно точно воспроизвести основные тенденции поведения кривой *Supersaturation(t)* при типичных температурах отжига.

Увеличивая максимальный размер кластеров и, соответственно, число используемых уравнений до  $N = 500$  при 700 C, мы получили результаты, близкие к результатам при  $N = 100$ , при этом вычислительные затраты существенно возрасли. Результаты расчета при 700 C для  $N = 100$  и  $N = 500$  показаны на рисунке 3. Кривая, полученная для большего числа уравнений, спадает более плавно и имеет более вытянутый хвост, что соответствует экспериментальным данным (рис.2, треугольники).

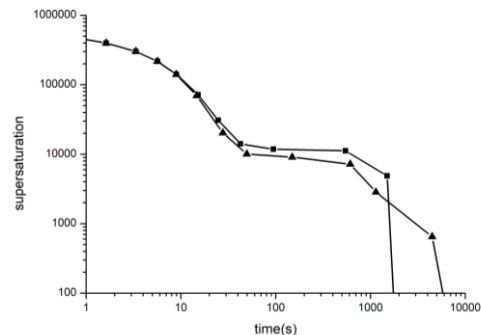


Рис. 3. Отношение концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации в зависимости от времени при температуре 700 C для числа уравнений  $N = 100$  (квадраты) и  $N = 500$  (треугольники)

Fig. 3. The ratio of the concentration of free interstitials to their equilibrium concentration as a function of time at a temperature of 700 C for the number of equations  $N = 100$  (squares) and  $N = 500$  (triangles)

## Заключение

Для моделирования роста кластеров собственных междоузлий и формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется система дифференциальных уравнений ре-

акции, которая может быть получена из системы уравнений реакции-диффузии интегрированием искоемых функций по пространству. Получено отношение концентрации свободных междоузлий к их равновесной концентрации в зависимости от времени при типичных значениях температуры отжига и разном количестве уравнений в системе. Показано, что модель, основанная на системе обыкновенных дифференциальных уравнений, является приемлемой и в то же время намного более экономичной альтернативой для модели, основанной на параболической системе уравнений в частных производных – системе уравнений реакции-диффузии.

### Библиографические ссылки/ References

1. Ortiz C.J., Cristiano F., Colombeau B., Claverie A., Cowern N.E.B. Modeling of extrinsic extended defect evolution in ion-implanted silicon upon thermal annealing. *Materials Science and Engineering B* 2004; 114-115: 184-192.
2. Cowern N.E.B., Mannino G., Stolk P.A., Roozeboom F., Huizing H.G.A., van Berkum J.G.M. Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si. *Physical Review Letters* 1999; 82(22): 4460-4463.
3. William H. Press. Numerical Recipes in C. Second Edition: The Press Syndicate of the University of Cambridge; 1992. 925 p.
4. Stolk P.A., Gossmann H.J., Eaglesham D.J. and Poate J.M. Implantation and transient boron diffusion: the role of the silicon self-interstitial. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 1995; 96: 187-191.

## ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕКСТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ И УДАРНО-ВОЛНОВЫХ НАГРУЗОК, СОЗДАВАЕМЫХ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

И.В. Боровицкая<sup>1)</sup>, В.Н. Пименов<sup>1)</sup>, С.А. Масляев<sup>1)</sup>, Г.Г. Бондаренко<sup>2)</sup>,  
М. Падух<sup>3)</sup>, Е.В. Матвеев<sup>4)</sup>, А.Б. Михайлова<sup>1)</sup>, А.И. Гайдар<sup>4)</sup>,  
А.С. Демин<sup>1)</sup>, Н.А. Епифанов<sup>1), 2)</sup>, Е.В. Морозов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр. 49,  
119334 Москва, Россия, symp@imet.ac.ru, pimval@mail.ru, maslyaev@mail.ru,  
sasham1@mail.ru, casha@bk.ru, morphix94@gmail.com, lieutenant@list.ru

<sup>2)</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Россия, gbondarenko@hse.ru

<sup>3)</sup>Институт физики плазмы и лазерного микросинтеза,  
01-497 Варшава, Польша, marian.paduch@ifpilm.pl

<sup>4)</sup>Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий,  
ул. Малая Пионерская 12, 115054 Москва, Россия, niipmt@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния облучения на установке Плазменный фокус (ПФ) на механические свойства (микротвердость, модуль Юнга) и текстуру поверхности сплавов Cu - 10 ат% Ga и Cu - 10 ат% Ga – 4 ат% Ni. Установки данного типа могут быть использованы для оценки стойкости материалов к радиационно-термическим и ударно-волновым нагрузкам, которым они будут подвергаться в условиях эксплуатации в реакторах термоядерного синтеза. В проведенных экспериментах на исследуемые образцы воздействовала импульсная (длительность импульса ~50 нс) дейтериевая плазма с плотностью потока от  $10^7$  до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> и ионы дейтерия при плотности потока от  $10^8$  до  $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>, которые помимо прочего, создавали в образцах ударные волны.

Было обнаружено снижение микротвердости поверхностных слоев сплавов после облучения, в отличие от результатов ранее проведенных экспериментов по облучению на установке ПФ ванадия и титана азотной плазмой. Показано, что данный эффект обусловлен термическим воздействием плазмы, поскольку состав поверхностных слоев меняется незначительно. Существенного изменения модуля Юнга в поверхностных слоях медных сплавов при данных режимах облучения не происходит. Методом рентгеноструктурного анализа зафиксировано изменение текстуры поверхностных слоев. В случае формирования в поверхностном слое острой текстуры <111>, являющейся плоскостью скольжения в ГЦК-металлах, происходит интенсивное пластическое течение под действием термомеханических напряжений с формированием «блочной» микроструктуры, где блоки образованы сеткой линий скольжения.

**Ключевые слова:** медные сплавы; Плазменный фокус; микротвердость; модуль Юнга; текстура.

## CHANGES IN THE MECHANICAL PROPERTIES AND SURFACE TEXTURE OF COPPER-BASED ALLOYS UNDER THE INFLUENCE OF PULSE RADIATION-THERMAL AND SHOCK-WAVE LOADS CREATED IN THE PLASMA FOCUS INSTALLATION

I.V. Borovitskaya<sup>1)</sup>, V.N. Pimenov<sup>1)</sup>, S.A. Maslyaev<sup>1)</sup>, G.G. Bondarenko<sup>2)</sup>,  
M. Paduch<sup>3)</sup>, E.V. Matveev<sup>4)</sup>, A.B. Mikhailova<sup>1)</sup>, A.I. Gaidar<sup>4)</sup>,  
A.S. Demin<sup>1)</sup>, N.A. Epifanov<sup>1), 2)</sup>, E.V. Morozov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, 49 Leninsky Ave.,  
119334 Moscow, Russia, pimval@mail.ru, symp@imet.ac.ru, casha@bk.ru,  
morphix94@gmail.com, maslyaev@mail.ru, lieutenant@list.ru, porfirievna@mail.ru

<sup>2)</sup>National Research University «Higher School of Economics», 20 Myasnitskaya Str.,

101000 Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

<sup>3</sup>Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion,  
01-497 Warsaw, Poland, marian.paduch@ifpilm.pl

<sup>4</sup>Research Institute of Advanced Materials and Technologies,  
12 Malaya Pionerskaya Str., 115054 Moscow, Russia, niipmt@mail.ru

The paper presents the results of a study of the effect of irradiation at the Plasma Focus (PF) facility on the mechanical properties (microhardness, Young's modulus) and surface texture of Cu - 10 at% Ga and Cu - 10 at% Ga - 4 at% Ni alloys. Installations of this type can be used to assess the resistance of materials to radiation-thermal and shock-wave loads to which they will be subjected under operating conditions in fusion reactors. In the experiments, the samples were exposed to pulsed (pulse duration ~50 ns) deuterium plasma with a flux density of  $10^7$  to  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> and deuterium ions with a flux density of  $10^8$  to  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>, which, among other things, created shock waves in the samples.

A decrease in the microhardness of the surface layers of the alloys after irradiation was found, in contrast to the results of earlier experiments on irradiation of vanadium and titanium with nitrogen plasma at the PF facility. It is shown that this effect is due to the thermal effect of the plasma, since the composition of the surface layers changes slightly. There is no significant change in the Young's modulus in the surface layers of copper alloys under these irradiation conditions. The change in the texture of the surface layers was recorded by X-ray diffraction analysis. In the case of the formation of a sharp texture <111> in the surface layer, which is the sliding plane in FCC metals, an intense plastic flow occurs under the action of thermomechanical stresses with the formation of a "block" microstructure, where the blocks are formed by a grid of sliding lines.

**Keywords:** copper alloys; Plasma focus; microhardness; Young's modulus; texture.

## Введение

Сплавы на основе меди находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию высокой электро- и теплопроводности, пластичности, прочности, технологичности. В том числе, они могут быть использованы и в установках термоядерного синтеза, где будут подвергаться импульсным ударно-волновым и радиационно-термическим нагрузкам, что делает актуальной оценку их стойкости к различным повреждениям в этих жестких условиях. Перспективным методом такой оценки является облучение в установке Плазменный фокус (ПФ), где материал-мишень подвергается комплексному воздействию импульсной высоко-температурной плазмы, потоков быстрых ионов и электронов, рентгеновского излучения и ударных волн. В данной работе представлены результаты исследования изменения текстуры, микротвердости и модуля Юнга в поверхностных слоях сплавов Cu - 10 ат% Ga и Cu - 10 ат% Ga - 4 ат% Ni под воздействием указанных выше импульсных нагрузок, создаваемых в установке Плазменный фокус с энергетическим запасом 600 кДж.

## Методика проведения эксперимента

Исследуемые сплавы состава Cu - 10 ат% Ga и Cu - 10 ат% Ga - 4 ат% Ni были получены выплавкой в вакуумной печи в графитовых тиглях. Содержание легирующих элементов выбиралось в пределах их растворимости в меди. Образцы для исследований имели форму таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2 мм. Облучение образцов проводили на установке Плазменный фокус PF-1000 (Польша) с энергетическим запасом 600 кДж. В качестве рабочего газа использовался дейтерий при давлении в камере  $P=470$  Па. Длительность импульса плазмы ~50 нс. Было проведено две серии экспериментов, в процессе которых образцы располагались в катодной части установки ПФ и были закреплены либо на переднем или заднем торце стальной трубы (рис. 1а), либо на барабане-держателе перед анодом (рис. 1б). В результате изменения расстояния от анода до образца, а также смещения образцов от оси установки, можно было варьировать плотность потока дейтериевой плазмы (ДП) и ионов дейтерия (ИД), которые воздействовали на образец. При этом, на образец, закрепленный на заднем



конце стальной трубы, воздействовала только дейтериевая плазма, поскольку поток быстрых ионов дейтерия экранировался стенкой трубы. Параметры облучения образцов приведены в табл. 1.

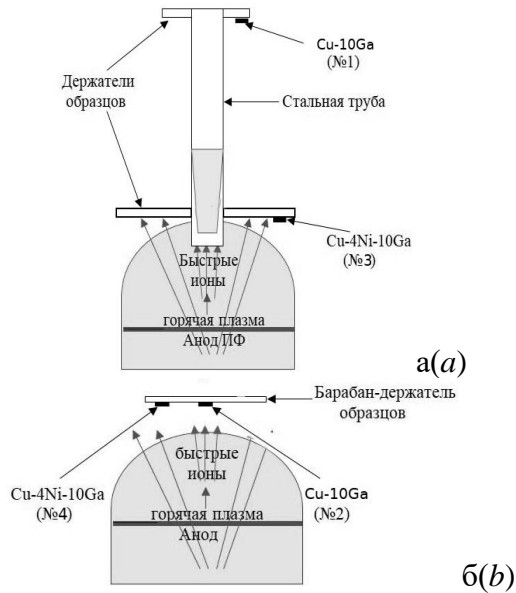


Рис.1. Схема облучения образцов в установке ПФ  
Fig.1. Scheme of irradiation of samples in the PF

Таблица 1. Параметры облучения образцов сплавов в установке ПФ

Tabl.1. Parameters of irradiation of alloy samples in the PF installation

Состав сплава	№	$L$ , см	$q_{пл}$ , Вт/см <sup>2</sup>	$q_n$ , Вт/см <sup>2</sup>	$n$
Cu-10Ga	1	40	$10^7$	—	4
	2	12	$10^9$	$10^{11}$	9
Cu-10Ga-4Ni	3	15	$5 \cdot 10^7 - 10^8$	$10^8 - 10^9$	4
	4	12	$10^8 - 10^9$	$10^9 - 10^{10}$	5

$L$  – расстояние от образца до анода установки;  $q_{пл}$  – плотность потока плазмы;  $q_n$  – плотность потока ионов  $D^+$ ;  $n$  – число импульсных воздействий

После эксперимента образцы исследовали в растровом электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss, оснащенном приставкой для рентгеноспектрального анализа. Для рентгеноструктурных исследований использовали рентгеновский дифрактометр “Ultima IV” фирмы “Rigaku” (Япония). Измерения микротвердости проводили на микротвердометре Shimadzu DUH-211S (Япония) с использованием алмазного индентора Виккерса (угол между гранями  $136^\circ$ ). Микротвердость

определяли двумя методами: методом инструментального (кинетического) индентирования ( $H_{it}$ ,  $HV^*$ ) и методом восстановленного отпечатка ( $HV$ ) при нагрузке  $F_{max} = 50$  мН (5.01 г) и времени выдержки 5 с. Метод инструментального (кинетического) индентирования основан на непрерывной записи диаграммы зависимости нагрузки  $F$ , Н от глубины внедрения  $h$ , мм индентора в испытуемый материал и программном расчете на основе этих данных твердости индентирования  $H_{it}$ , МПа и «приведенной» микротвердости по Виккерсу  $HV^*$  по формуле  $HV^* = 0.0945H_{it}$ , кгс/мм<sup>2</sup> (единицы по шкале Виккерса). В случае кинетического индентирования твердость рассчитывается как отношение нагрузки к площади поверхности невосстановленного отпечатка, выраженной через его глубину, а для расчета твердости по восстановленному отпечатку  $HV$  использовалась формула  $HV = F_{max}/S = 1,854F_{max}/d^2$ ,  $S$  – площадь боковой поверхности полученного отпечатка,  $d$  – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки. Кроме того, по результатам инструментального индентирования был определен модуль Юнга  $E_{it}$  сплавов до и после облучения на ПФ. Вычисления  $E_{it}$  велись с использованием модуля *DUNA-analysis*, основываясь на анализе начальной стадии участка разгрузки, когда деформация имеет чисто упругий характер.

## Результаты и их обсуждение

Результаты измерений микротвердости, выполненных двумя способами – по восстановленному отпечатку ( $HV$ ) и методом кинетического индентирования ( $HV^*$ ), представлены в табл. 2. Из анализа приведенных данных можно отметить следующее. Во-первых, видна общая тенденция снижения микротвердости после облучения на ПФ. Это могло бы быть связано с испарением легирующих элементов из поверхностного слоя, однако результаты рентгеноспектрального анализа показали, что значимого (превышающего погреш-

ность измерения) снижения его концентрации в поверхностном слое не происходит. Следовательно, вероятной причиной является термическое воздействие плазмы и быстрых ионов. Следует отметить, что при обработке ряда других материалов на ПФ, например, ванадия [1] или титанового сплава [2] при использовании азота в качестве рабочего газа, происходит упрочнение поверхности, что коррелирует с измельчением блоков ОКР (области когерентного рассеяния), ростом величины микродеформации решетки и образованием нитридов. Таким образом, результат воздействия на прочностные свойства поверхности зависит от конкретных условий облучения на ПФ и самого материала-мишени.

Таблица 2. Результаты измерений твердости  $HV$  и  $HV^*$  и модуля Юнга  $E$  сплавов в исходном состоянии и после облучения на установке ПФ по разным режимам

Tabl. 2. Results of measurements of the hardness  $HV$  and  $HV^*$  and Young's modulus  $E$  of alloys in the initial state and after irradiation at the PF facility under different modes

Сплав	№	$HV$ , кг/мм <sup>2</sup>	$HV^*$ , кг/мм <sup>2</sup>	$E$ , МПа
Cu-10Ga	Исходный	139.3	218.4	112533
	1	101.5	127.0	96493
	2	130.9	147.4	97017
Cu-10Ga-4Ni	Исходный	142.6	209.6	116933
	3	104.7	132.0	113967
	4	107.3	139.0	115633

Второе, что можно отметить – значения кинетической твердости выше, чем микротвердости, определяемой по восстановленному отпечатку, хотя, казалось бы, восстановленный отпечаток имеет меньший размер и соответственно значения микротвердости должны быть выше. Анализируя литературные данные (например, [3]), этот эффект можно объяснить спецификой определения площади отпечатка при кинетическом индентировании – по глубине лунки до и после разгрузки, когда она в одном случае оказывается завышенной, а в другом – заниженной; кроме того, при расчете используются усред-

ненные корреляционные зависимости, а не зависимости, построенные индивидуально для каждого материала.

Параллельно с измерением микротвердости были определены значения модуля Юнга в поверхностных слоях сплавов (табл. 2). Очевидно, что в случае существенной разницы в модулях упругости облученного поверхностного слоя и кристаллической подложки, на границе их раздела возникнут сильные растягивающие и сжимающие нормальные напряжения и вызванные ими деформации. Результаты, представленные в табл. 2 показывают, что модуль меняется незначительно: обработка на ПФ несколько снижает модуль упругости в образцах сплава Cu-10Ga (не более 13%) и практически не меняет его в образцах сплава Cu-10Ga-4Ni.

Рентгеноструктурные исследования показали изменение кристаллической текстуры в поверхностных слоях образцов. Скорее всего, причина формирования текстуры – направленный теплоотвод при кристаллизации оплавленного поверхностного слоя. Наиболее существенные изменения происходят в образце сплава Cu-10Ga-4Ni (образец № 3), в котором в результате облучения формируется острая текстура  $\langle 111 \rangle$  (рис. 2).

Характерно, что в этом же образце наблюдаются и наиболее существенные изменения в микроструктуре, выраженные в формировании «блочной» структуры, где блоки образованы сеткой линий скольжения (рис. 3). Столь интенсивное пластическое течение в данном образце обусловлено формированием благоприятной текстуры – она совпадает с плоскостью скольжения в металлах с ГЦК-решеткой, к которым относится медь (плоскость  $\langle 111 \rangle$ ). Блочная микроструктура в образцах, облученных импульсной высокотемпературной плазмой, наблюдалась также в ванадии, вольфраме и ряде других металлов, но образована она была ориентированно расположенными трещинами, а не линиями скольжения.

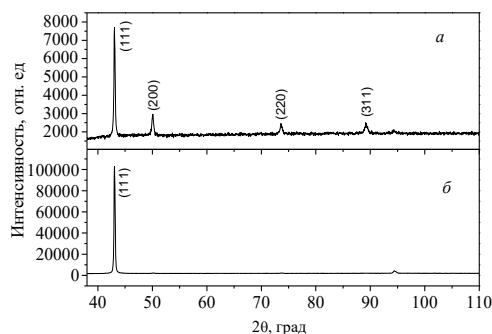


Рис. 2. Рентгенограммы образца сплава Cu-10Ga-4Ni в исходном состоянии (а) и после облучения на установке Плазменный фокус по режиму  $q_{пл}=10^7-10^8 \text{ Вт/см}^2$ ,  $q_{и,} = 10^8-10^9 \text{ Вт/см}^2$ ,  $n=4$ ,  $L=15 \text{ см}$  (б)

Fig. 2. X-ray images of the Cu-10Ga-4Ni alloy sample in the initial state (a) and after irradiation at the Plasma Focus unit according to the mode  $q_{pl}=10^7-10^8 \text{ W/cm}^2$ ,  $q_{i,} = 10^8-10^9 \text{ W/cm}^2$ ,  $n=4$ ,  $L=15 \text{ cm}$  (b)

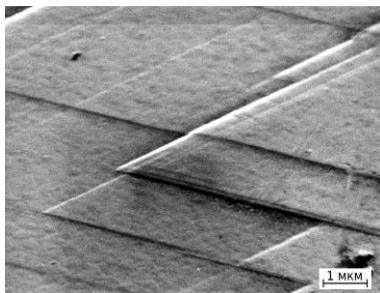


Рис. 3. Микроструктура образца сплава Cu-10Ga-4Ni после облучения на установке Плазменный фокус по режиму  $q_{пл}=10^7-10^8 \text{ Вт/см}^2$ ,  $q_{и,} = 10^8-10^9 \text{ Вт/см}^2$ ,  $n=4$ ,  $L=15 \text{ см}$

Fig. 3. Microstructure of the Cu-10Ga-4Ni alloy sample after irradiation at the Plasma Focus unit according to the  $q_{pl}=10^7-10^8 \text{ W/cm}^2$ ,  $q_{i,}=10^8-10^9 \text{ W/cm}^2$ ,  $n=4$ ,  $L=15 \text{ cm}$

### Заключение

Проведенные исследования изменений механических свойств поверхности медных сплавов Cu-10Ga и Cu-10Ga-4Ni показали, что при реализованных режимах облучения на установке ПФ происходит снижение микротвердости в поверхностных слоях, обусловленное термическим воздействием плазмы. Значительных изменений модуля упругости в поверхностных слоях медных сплавов при данных режимах облучения не зафиксировано. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено изменение текстуры поверхностных слоев. В случае формирования в

поверхностном слое острой текстуры  $\langle 111 \rangle$ , являющейся плоскостью скольжения в ГЦК-металлах, происходит интенсивное пластическое течение под действием термомеханических напряжений с формированием «блочной» микроструктуры, где блоки образованы сеткой линий скольжения.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

### Библиографические ссылки

1. Боровицкая И.В., Никулин В.Я., Бондаренко Г.Г., Михайлова А.Б., Силин П.В., Гайдар А.И. и др. Воздействие импульсных потоков азотной плазмы и ионов азота на структуру и механические свойства ванадия. *Металлы* 2018; (2): 54-64.
2. Пименов В.Н., Рощупкин В.В., Масляев С.А., Демина Е.В., Ляховицкий М.М., Грибков В.А. и др. Поверхностные эффекты при воздействии импульсных потоков ионов азота и азотной плазмы на сплав системы Ti-Al. *Перспективные материалы* 2011; (4): 77-85.
3. Воробьев Р.А., Литовченко В.Н., Дубинский В.Н. Исследование твердости и модуля упругости феррита методом кинетического индентирования. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2016; (5): 82: 55-60.

### References

1. Borovitskaya I.V., Nikulin V.Ya., Bondarenko G.G., Mikhaylova A.B., Silin P.V., Gaydar A.I. et al. Vozdeystvie impul'snykh potokov azotnoy plazmy i ionov azota na strukturu i mekhanicheskie svoystva vanadiya. [Effect of Pulsed Nitrogen Plasma and Nitrogen Ion Fluxes on the Structure and Mechanical Properties of Vanadium]. *Metally* 2018; (2): 54-64.
2. Pimenov V.N., Roshchupkin V.V., Maslyayev S.A., Demina E.V., Lyakhovitskiy M.M., Gribkov V.A. et al. Poverkhnostnye efekty pri vozdeystvii impul'snykh potokov ionov azota i azotnoy plazmy na splav sistemy Ti – Al. [Surface effects under the action of pulsed fluxes of nitrogen ions and nitrogen plasma on an alloy of the Ti – Al system]. *Perspektivnye materialy* 2011; (4): 77-85.
3. Vorob'ev R.A., Litovchenko V.N., Dubinskiy V.N. Issledovanie tverdosti i modulya uprugosti ferrita metodom kineticheskogo inden-tirovaniya. [Investigation of the hardness and elastic modulus of ferrite by kinetic indentation]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* 2016; (5): 82: 55-60.

## РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ С НОВЫМИ СВОЙСТВАМИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.П. Войтович, В.С. Калинов, О.Е. Костик  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68-2, 220072 Минск, Беларусь, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

В кристаллах и нанокристаллах фторидов лития, натрия и магния исследованы собственные точечные дефекты (центры окраски) с новыми, неизвестными ранее свойствами. Такие радиационные дефекты (прикластерные) сформированы в кристаллах, в которых предварительно созданы наноразмерные структуры (кластеры). Показано, что следующие предварительные воздействия на кристаллы создают условия, необходимые для последующего образования прикластерных дефектов: механическая фрагментация, облучение лазерными импульсами, сжатие, резкие изменения температуры. Установлено влияние нагрева и охлаждения образцов в дорадиационный и в пострадиационный периоды на формирование и трансформацию дефектов. Продemonстрировано преобразование прикластерных дефектов в обычные дефекты того же состава при тепловом воздействии на облученные образцы. Показано, что сочетание дорадиационного нагрева и сжатия увеличивает отношение концентраций прикластерных и обычных дефектов. Измерены, определены и сравнены характеристики и свойства прикластерных и ранее известных центров окраски одного и того же состава.

**Ключевые слова:** прикластерные радиационные дефекты; ионные кристаллы; нанокристаллы; поглощение; фотолюминесценция; центры окраски; кластеры.

## RADIATION COLOR CENTERS WITH NEW CHARACTERISTICS IN IONIC CRYSTALS

A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, O.E. Kostik  
B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

Intrinsic point defects (color centers) with new previously unknown properties were investigated in crystals and nanocrystals of lithium, sodium and magnesium fluorides. Such radiation defects (near-cluster defects) are formed in crystals with previously created nanoscale structures (clusters). It is shown that the following preliminary effects on crystals create the conditions necessary for the subsequent formation of near-cluster defects: mechanical fragmentation, irradiation with laser pulses, compression, sharp temperature changes. Influence of heating and cooling of samples in pre-irradiation and post-irradiation periods on formation and transformation of defects was established. It has been shown that keeping lithium and sodium fluoride nanocrystals at the temperature of liquid nitrogen in the time interval from manufacture to irradiation results in impossibility of formation of near-cluster defects in them during their irradiation at the same temperature. In nanocrystals stored at room temperature under the same irradiation conditions such defects are formed.

The storage temperature of the lithium, sodium and magnesium fluoride samples also affects the efficiency of the formation of near-cluster defects in post-irradiation period. The study of the effect of heating samples containing near-cluster and conventional defects on the transformation of defects has shown that in some temperature ranges the near-cluster centers turn to conventional centers of the same composition and location in the crystal lattice. It has been shown that the combination of pre-irradiation heating and compression increases the ratio of concentrations of near-cluster and conventional defects. Characteristics and properties of near-cluster and previously known color centers of the same composition have been measured, determined and compared. The absorption, photoluminescence and photoluminescence excitation spectra, phonon-free lines and Huang-Ris parameters, photoluminescence lifetimes, thermoluminescent characteristics of near-cluster defects for crystals of lithium, sodium and magnesium fluorides were measured, studied and determined.

**Keywords:** near-cluster radiation defects; ionic crystals; nanocrystals; absorption; photoluminescence; color centers; clusters.

### Введение

Во многих случаях формирование соб-

ственных точечных дефектов в твердых средах кардинальным образом

изменяет свойства этих сред. Это обстоятельство широко используется для целенаправленной модификации сред. Радиационные центры окраски (ЦО) в ионных кристаллах к настоящему времени хорошо изучены. В определенном кристалле данного состава создаются присущие ему радиационные дефекты (РД) с определенными свойствами и параметрами. Например, для кристаллов и пленок фторидов лития, натрия и магния (LiF, NaCl и MgF<sub>2</sub>, соответственно) они приведены в работах [1-5]. Установлено, что в каждом типе кристалла определенный РД характеризуется своими определенными спектрами поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ).

В работах [6, 7] было показано, что в ионных кристаллах возможно формирование ЦО с характеристиками, существенным образом отличающимися от аналогичных характеристик ранее известных ЦО того же состава. РД с новыми свойствами были сформированы и изучены в образцах LiF, NaCl and MgF<sub>2</sub>, которые изготавливались механической фрагментацией монокристаллов. В работе [8] показано, что необходимым условием формирования дефектов с новыми характеристиками является присутствие в исследуемых нанокристаллах кластеров, чьи размеры, согласно измерениям, находятся в диапазоне от 5 до 17 нанометров. В связи с этим, полученные точечные дефекты с новыми свойствами были названы прикластерными радиационными дефектами или прикластерными центрами окраски (КЦО).

В настоящей работе представлены результаты исследований по формированию КЦО при различных внешних воздействиях, включая температурные.

### Материалы и методы исследования

Исследовались образцы в виде кристаллических пластинок, порошка из нанокристаллов (НК) и керамики. НК изготавливались путем механической фрагментации монокристаллов в шаровой

мельнице. При проведении некоторых экспериментов НК прессовались при давлении  $\sim 2 \cdot 10^9$  Па в таблетки диаметром и толщиной примерно 10 и 1 мм, соответственно. Изготовленные таким образом таблетки были непрозрачны. Прозрачная керамика из NaF изготавливалась прессованием нанокристаллов при давлении примерно  $4 \cdot 10^9$  Па.

Для создания ЦО кристаллические пластинки, НК, таблетки и керамика облучались  $\gamma$ -квантами от источника <sup>60</sup>Co или электронами с энергией 5 МэВ. Облучения проводились при температуре жидкого азота (LNT). Доза облучения  $\gamma$ -квантами составляла около  $5 \cdot 10^4$  Гр. Флюенс электронов был равен  $5 \cdot 10^{14}$  эл./см<sup>2</sup> при облучении образцов на основе MgF<sub>2</sub> и LiF. При облучении образцов NaF флюенс составлял  $10^{14}$  эл./см<sup>2</sup>. Таблетки и керамика охлаждались спустя определенное время после изготовления до LNT и облучались при такой температуре.

Для исследований люминесцентных свойств образцов использовался SM-2203 спектрофлуориметр (SOLAR, Belarus). Поглощение регистрировалось на спектрофотометре Cary 500 Scan (Varian, USA). Характеристики таблеток и керамики записывались сначала без размораживания после их облучения при LNT и затем после размораживания и завершения процессов агрегации дефектов при комнатной температуре (RT). В некоторых образцах отслеживалась кинетика этой агрегации. При всех проводимых измерениях интенсивности ФЛ всегда оставались пропорциональными концентрациям дефектов, обеспечивающих сигнал регистрации.

Структурные характеристики НК, изготовленных из LiF, NaF and MgF<sub>2</sub> монокристаллов, изучались на дифрактометре DRON-3M (Россия).

При исследованиях формирования КЦО в кристаллах, подвергнутых дорадиационному воздействию лазерного излучения, использовался импульсный Nd:YAG лазер с параметрами: длина волны

излучения  $\lambda = 1.06$  мкм, длительность импульса  $\tau = 8$  нсек, энергия в импульсе  $E = 16$  мДж. Излучение лазера фокусировалось в объем образца линзой с фокусным расстоянием 2 см.

### Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ и ВФЛ для КЦО отличаются от спектров обычных центров аналогичного состава положением максимумов и значениями ширин. Для спектров ВФЛ прикластерных дефектов характерно присутствие нескольких полос (двух или трех), близких по интенсивности.

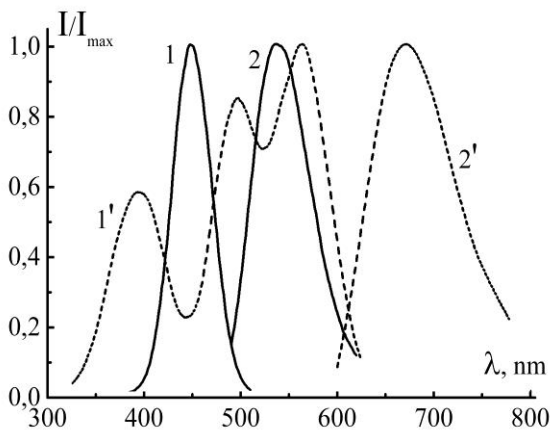


Рис. 1. Нормированные к максимальным интенсивностям спектры ВФЛ (1, 1') и ФЛ (2, 2') для  $F_3^+$  (1, 2) центров окраски и прикластерных центров  $F_{K3}^+$  (1', 2') в НК фторида лития, соответственно. Спектры измерялись при длинах волн возбуждения и регистрации 450 (2) и 560 (2'); 530 (1) и 670 (1') нм, соответственно

Fig. 1. Normalized to their maximum values photoluminescence excitation (1, 1') and photoluminescence (2, 2') spectra of  $F_3^+$  color centers and near-cluster color centers  $F_{K3}^+$  respectively. The spectra were measured at the excitation and registration wavelengths 450 (2) and 590 (2'); 530 (1) and 670 (1') nm, respectively

В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены спектры ФЛ и ВФЛ для центров  $F_3^+$  и КЦО  $F_{K3}^+$  в НК фторида лития, полученных методом механической фрагментации.

Исследовались и другие способы создания в кристаллах условий, необходимых для последующего формирования прикластерных центров окраски. Например, изучалось формирование КЦО в ионных кристаллах, подвергнутых до облуче-

ния гамма-квантами воздействию импульсного лазерного излучения.

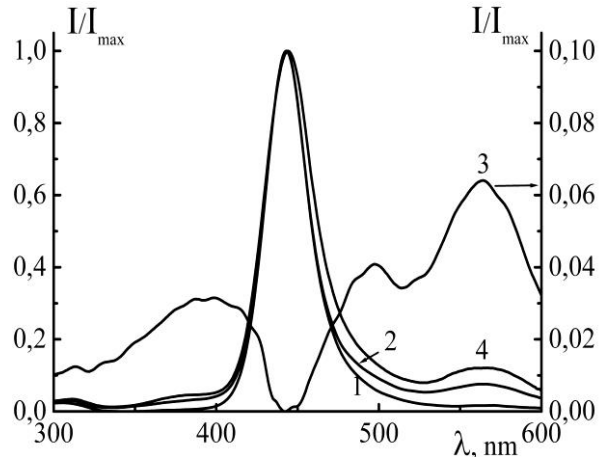


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения фотolumинесценции при длине волны регистрации  $\lambda_{\text{рег}} = 670$  нм участка кристалла, не подвергавшегося (1) и подвергавшегося (2) перед  $\gamma$ -облучением воздействию лазерных импульсов; спектр 3 получен с помощью вычитания измеренных данных для случая (1) из измеренных данных для случая (2). Спектр возбуждения фотolumинесценции 4 представлен для образца, который был облучен электронами энергией 5 МэВ с флюенсом  $5 \cdot 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>, а затем подвергнут гидростатическому сжатию с давлением 5 ГПа при РТ

Fig. 2. Normalized to their maximum values photoluminescence excitation spectra at the recording wavelength  $\lambda_{\text{рег}} = 670$  nm of the portion of the crystal which was not exposed (1) and exposed before  $\gamma$ -irradiation to laser pulses (2); spectrum 3 is obtained by subtracting the measured data for case (1) from the measured data for case (2). The excitation spectrum of photoluminescence 4 is represented for a sample that was irradiated with electrons with an energy of 5 MeV with a flux of  $5 \cdot 10^{13}$  el/cm<sup>2</sup>, and then hydrostatically compressed with a pressure of 5 GPa at RT

На рис. 2 представлены измеренные люминесцентные характеристики  $\gamma$ -облученного при температуре LNT кристалла фторида лития, одна половина которого перед облучением подвергалась воздействию лазерных импульсов, а другая – не подвергалась. В спектре его половины, которая подвергалась воздействию лазерными импульсами, наблюдается полоса с максимумом примерно при 565 нм и увеличение сигнала при 500 и 400 нм. Эти особенности свидетельствуют о наличии прикластерных центров типа  $F_{K3}^+$  в этой части объема кристалла. В части

кристалла, на которую не воздействовали лазерные импульсы, прикластерные центры не наблюдаются.

Нет оснований полагать, что условия, необходимые для образования прикластерных центров окраски в кристаллах, можно создавать только при механической фрагментации или при лазерном воздействии.

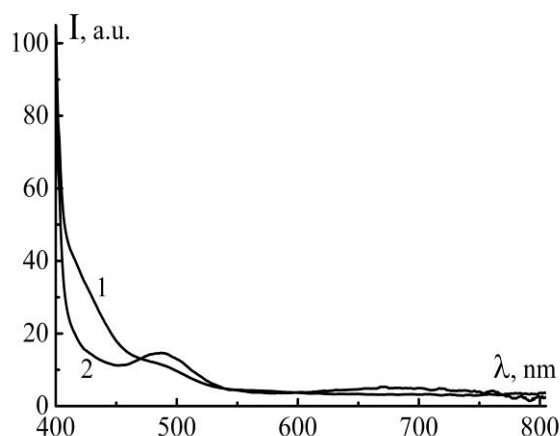


Рис. 3. Спектры ФЛ для НК из MgF<sub>2</sub>, измеренные при комнатной температуре после завершения процессов пострадиационной агрегации дефектов; образец перед облучением был охлажден до LNT сразу после изготовления (1), образец (2) после изготовления до облучения содержался 24 часа при RT; длина волны возбуждения ФЛ – 360 нм

Fig. 3. PL spectra of MgF<sub>2</sub> nanocrystals, measured at room temperature after the completion of post-irradiation aggregation processes; the sample (1) before irradiation was cooled to LNT immediately after manufacture, the sample (2) after manufacture till exposure was contained during 24 at RT; the wavelength of PL excitation- 360 nm

Для реализации новых способов создания таких условий проводились исследования по формированию КЦО в ионных кристаллах, подвергавшихся или резким изменениям температуры (тепловые удары) или сжатию при различных давлениях. Кристаллы подвергались указанным воздействиям до  $\gamma$ -облучения.

При изучении влияния тепловых ударов на формирование КЦО сравнивались люминесцентные характеристики  $\gamma$ -облученных пластинок, подвергавшихся и не подвергавшихся дорадиационному тепловому воздействию.

Изучалось также влияние температуры, при которой выдерживаются НК после их изготовления, на эффективность и кинетику процессов формирования в них КЦО. На рис. 3 приведены результаты таких исследований для НК из MgF<sub>2</sub>. Из спектров ФЛ для КЦО образцов 1 и 2 фторида магния очевидно, что концентрация КЦО этого типа намного больше в образце, который после изготовления 24 ч выдерживался при комнатной температуре. В спектре ФЛ, измеренном при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм, регистрируется полоса с максимумом примерно при 490 нм. Следовательно, после изготовления НК в них при комнатной температуре происходят некие процессы, обеспечивающие создание условий, необходимых для формирования КЦО. Для НК фторидов лития, магния, и натрия получены качественно аналогичные результаты по влиянию отжига образцов в интервале времени между изготовлением и облучением на эффективность последующего формирования КЦО. После изготовления НК в них при комнатной температуре происходят некие процессы, обеспечивающие создание условий, необходимых для формирования КЦО. Эти процессы приводят к образованию (самосборке) определенных структур, изменяющих кристаллическое поле. Принимая во внимание изображения НК, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, можно говорить в данном случае об образовании нанокластеров.

Следует отметить, что в НК, замороженных сразу после изготовления, затем облученных и размороженных, процессы самосборки структур после размораживания протекают одновременно с формированием КЦО.

Измерялись спектры низкотемпературной ТЛ кристаллов и таблеток, спрессованных из НК фторида лития. Образцы облучались гамма-квантами одинаковыми дозами при LNT. После облучения каждый образец извлекался из дьюара с жидким азотом и перемещался в измеритель-



ный прибор, где поддерживалась примерно комнатная температура.

### Заключение

Для КЦО в кристаллах фторидов лития, натрия и магния измерены, изучены и определены спектры поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции; бесфоновые линии и параметры Хуанга-Риса.

Эффективность и кинетика образования прикластерных собственных точечных дефектов в НК фторидов лития, натрия и магния зависят от температуры, при которой образцы хранятся в интервале времени между изготовлением и облучением. Повышение этой температуры увеличивает как эффективность формирования КЦО при облучении образцов, так и отношение концентраций КЦО и обычных ЦО, регистрируемых сразу после облучения, и после завершения процессов агрегации дефектов. Причиной обнаруженных особенностей является температурная зависимость скорости образования кластеров, необходимых для формирования КЦО.

Изучение влияния нагрева образцов, содержащих КЦО и обычные ЦО, на трансформацию дефектов показало, что в некоторых диапазонах температур прикластерные центры переходят в обычные центры такого же состава и расположения в решетке.

Сочетание дорадиационных нагрева и сжатия кристаллов повышает отношение концентраций прикластерных и обычных RDs, формируемых в результате облучения.

Для определения энергии активации процессов, происходящих в нанокристаллах фторида лития после их изготовления и ведущих затем к образованию прикластерных дефектов, измерены временные кинетики роста концентрации прикластерных центров  $F_{K3}^+$  при различных температурах. Измерения проводились с нанокристаллами сразу после их изготовления путем фрагментации пластинок,

предварительно облученных в одинаковых условиях. Во время измерений одновременно проходили процессы образования кластеров и формирования прикластерных центров  $F_{K3}^+$ . Показано, что кинетика роста концентрации и протекание процессов, ведущих к росту на обеих стадиях кинетики, происходит с участием мобильных дефектов. Определено, что энергия активации процессов на обеих стадиях одинакова и равна 0.62 эВ, что совпадает с энергией активации диффузии для вакансий в кристаллах LiF. Этот факт приводит к выводу, что мобильными дефектами, принимающими участие и в формировании прикластерных центров, и в создании структур, необходимых для их формирования, являются вакансии и интерстициалы.

### Библиографические ссылки/ References

1. Montoreali R.M. Handbook of Thin Film Materials. New York: Academic Press; 2002. p. 399-431.
2. Chandra A., Holcomb D.F. Taxonomy of F-aggregate centers in NaF. *The journal of chemical physics* 1969; 51(4): 1509-1524.
3. Kristianpoller N.N., Blieden G.S., Comins J.D. Optical studies of point defects induced in NaF crystals by ion implantation and X-rays. *Nuclear Instruments and Methods* 1992; B65(4): 484-487.
4. Facey O.E., Sibley W.A. Optical absorption and luminescence of irradiated  $MgF_2$ . *Physical Review* 1969; 186(3): 926-932.
5. El-Said A.S., Neumann R., Schwartz K., Trautmann C. Swelling and creation of color centers in  $MgF_2$  single crystals irradiated with energetic heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods* 2006; B245(1): 250-254.
6. Montoreali R.M., Voitovich, A.P. Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications. Dordrecht: Springer; 2017. pp. 149-171.
7. Voitovich A.P., Kalinov V.S., Korzhik M.V., Martynovich E.F., Runets L.P., Stupak A.P. The aggregation and characteristics of radiation induced defects in lithium fluoride nanocrystals. *Radiation effects and defects in solids* 2013; 168(2): 130-136.
8. Voitovich A.P., Loiko P.A., Mateos X., Runets L.P., Serres J.M., Stupak, A.P. Photoluminescence behavior of surface radiation induced color centers in lithium fluoride and influence of nanosized clusters. *Journal of luminescence* 2017; 188(1): 75-80.

## ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ С УЧАСТИЕМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ СТРУКТУРНО-ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ

И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов,  
Т.С. Кондратенко А.С. Перепелица, В.Н. Дерепко  
*Воронежский государственный университет,  
Университетская пл. 1., 394018 Воронеж, Россия,  
grevtseva\_ig@inbox.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru,  
optichka@yandex.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, viol.physics@gmail.com*

В работе разработан и реализован подход к конструированию плеэкситонных наноструктур за счет декорирования интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  ( $5.0 \pm 0.5$  нм) плазмонными НЧ Au ( $2.5 \pm 0.5$  нм). Данная конфигурация гибридной наносистемы обеспечивает увеличение квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в области 750 нм с одновременным увлечением ее времени жизни от 4 до 200 нс. При этом экспериментально установлено изменение глубины локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в пределах 0.07 эВ в присутствии плазмонных НЧ Au. В связи с этим, такое неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного вкладом носителей заряда, локализованных на ловушках, высвобождение которых под действием поляризационных эффектов НЧ Au приводит к увеличению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** ИК люминесценция; спектры экстинкции; время жизни люминесценции; квантовые точки; плазмонные наночастицы.

## PLASMON-INDUCED LUMINESCENCE OF $\text{Ag}_2\text{S}$ QUANTUM DOTS WITH THE PARTICIPATION OF TRAP STATES, CAUSED BY STRUCTURAL-IMPURITY DEFECT

I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov,  
T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, V.N. Derepko  
*Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 394018 Voronezh, Russia,  
grevtseva\_ig@inbox.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru,  
optichka@yandex.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, viol.physics@gmail.com*

In this work, we have developed and realized an approach to the formation of pleexcitonic nanostructures by decorating the  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs interfaces ( $5.0 \pm 0.5$  nm) with plasmonic Au NPs ( $2.5 \pm 0.5$  nm). This configuration of the hybrid nanosystem provides an increase in the luminescence quantum yield of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs at 750 nm with a simultaneous increase in its lifetime from 4 to 200 ns. In this case, it was experimentally established the change in the depth of trap states, caused by structural impurity defects of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs within 0.07 eV in the presence of plasmonic Au NPs. This a non-specific manifestation of the plasmon - exciton interaction may be due to the Purcell effect, which is complicated by the contribution to the luminescence decay of charge carrier relocalization processes with the participation of dusty traps, the change in the energy properties of which as a result of polarization effects of Au NPs leads to an increase in the average lifetime of the  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  recombination luminescence.

**Keywords:** IR luminescence; extinction spectra; luminescence lifetime; quantum dots; plasmonic nanoparticles.

### Введение

Одним из бурно развивающихся направлений нанопотоники является разработка и исследование люминофоров с

длительным временем жизни ИК люминесценции ( $\sim 150$  нс), обеспечивающих возможность высокоэффективной люминесцентной визуализации биообъектов за

временными пределами аутофлуоресценции биотканей ( $\sim 50$  нс) [1-5]. Наибольшее внимание уделяется плеэкситонным наноструктурам, сконструированным на основе металлических наночастиц (НЧ) серебра (Ag) или золота (Au) и полупроводниковых квантовых точек (КТ) различного химического и спектрального состава [6,7]. Однако имеющиеся результаты исследований плазмон-экситонного взаимодействия не позволяют найти решение фундаментальной проблемы прогнозирования конечных люминесцентных свойств гибридных наноструктур, что обусловлено сложной природой плазмон-экситонных взаимодействий. Кроме того, остается нераскрытой роль локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ при взаимодействии с плазмонными НЧ и их вклад в формировании конечных «гибридных» люминесцентных свойств плазмон-экситонных наноструктур.

В данной работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств плеэкситонных наноструктур на примере коллоидных core/chell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , декорированных НЧ Au.

### Материалы и методы исследования

Коллоидные core/chell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  средним размером  $5.0 \pm 0.5$  нм синтезировали в рамках двухкомпонентной методики синтез, где в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), а в качестве источника серы сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). В качестве стабилизирующего агента и одновременно прекурсора диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) был использован кремнеземный лиганд (3-меркаптопропил)триметоксисилан (3-MPTMS). Данный подход заключается в смешивании водных растворов исходных реагентов  $\text{AgNO}_3$  (20 мл, 1 mM) и заранее гидролизованного 3-MPTMS (80 мл, 1 mM) с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 M раствора NaOH. Далее в реакционную смесь покапельно

вносили водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  (10 мл, 0.5 mM). Стадию роста КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  в зону реакции. Толщину слоя  $\text{SiO}_2$  на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  контролировали посредством обрывания химической реакции центрифугированием и последующим ресуспендированием в воде (рис. 1 (a)).

Функционализацию поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  аминогруппами осуществляли введением этанольного раствора (3-аминопропил)триметоксисилана (APTMS) (5 мл, 300 mM) в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (20 мл). С помощью центрифугирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$  отделяли от продуктов реакции и повторно ресуспендировали в 20 мл этанола. Далее 1 мл этанольного раствора, содержащего  $10^{16}$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$ , вносили в 50 мл коллоидного раствора, содержащего  $6 \times 10^{16}$  НЧ Au средним размером  $2.5 \pm 0.5$  нм. Плазмонные НЧ Au получали путем реакции восстановления золотохлороводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) органическим восстановителем боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) (рис. 1).

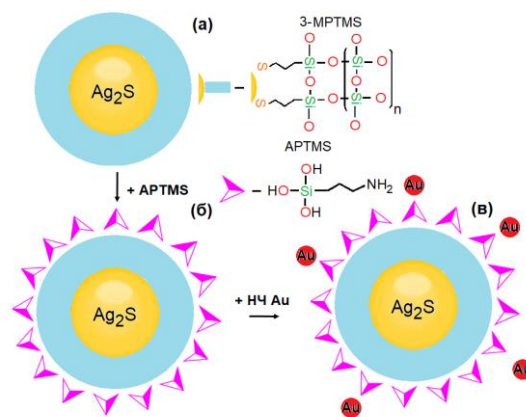


Рис. 1. Схематическое представление методов формирования core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (a), КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$  (б) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$  (в)

Fig. 1. Schematic representation of core/shell formation methods of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs (a),  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$  QDs (b) and  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$  QDs (c)

Размер core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , НЧ Au и их смесей устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany), а также TEM изображений высокого разрешения (HR TEM) - JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan). Химический состав синтезированных гибридных структур подтвержден методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDX), выполненного на TEM Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany).

Исследование абсорбционных и люминесцентных свойств гибридных наноструктур осуществляли с использованием спектрометра USB2000<sup>+</sup> (Oceanoptics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Oceanoptics). Для возбуждения люминесценции использовали лазерный диод с излучением на длине волны 532 нм (200 мВт).

### Результаты и их обсуждение

Формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  средним размером  $5.0 \pm 0.5$  нм было подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных TEM изображений от КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . При этом наблюдали интенсивную электронную дифракцию от КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , однако изображение от аморфного диэлектрика  $\text{SiO}_2$  было малоcontrastным. Расхождения в размерах КТ на темнопольном ( $1.8 \pm 0.5$  нм) и светлопольном ( $5.0 \pm 0.5$ ) снимках отнесены к формированию оболочки  $\text{SiO}_2$  (рис. 2 (a)).

Структурные данные о размерах и морфологии ансамблей коллоидных core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$  методом HR TEM, подтверждают формирование НЧ Au ( $2.5 \pm 0.5$  нм) вблизи функционализированной аминогруппами поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  ( $5.0 \pm 0.5$  нм). Анализ HR TEM изображений показал формирование агрегатов частиц с межплоскостными расстояниями  $\sim 0.222$  нм, соответствующими кристаллографической плоскости (130) моноклинной решетки  $\text{Ag}_2\text{S}$ , и частиц с межплоскостными расстояниями

0.2039 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (200) кубической гранецентрированной решетки Au (рис. 2 (б)). В рамках анализа EDX данного фрагмента подложки обнаружены эмиссионные линии, соответствующие атомам Au ( $M_{\alpha 1/2} - 2.123$  кэВ,  $L_1 - 8.494$  кэВ,  $L_{\alpha 1} - 9.713$  кэВ), Ag ( $L_{\alpha 1} - 2.984$  кэВ,  $L_{\beta 1} - 3.151$  кэВ), S ( $K_{\alpha 1} - 2.308$  кэВ,  $K_{\beta 1} - 2.464$  кэВ), Si ( $K_{\alpha 1} - 1.740$  кэВ), O ( $K_{\alpha 1} - 0.525$  кэВ), что подтверждает данные HR TEM (рис. 2 (в)).

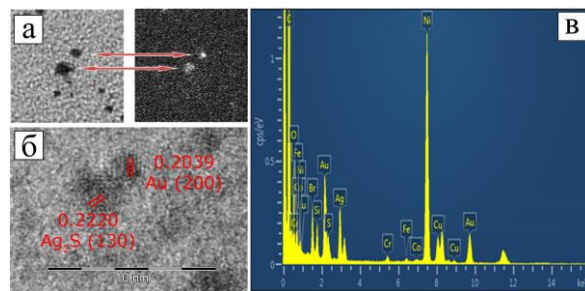


Рис. 2. Светлопольное и темнопольное TEM изображения core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (a) HR TEM изображения и EDX спектр core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , декорированных НЧ Au (б, в)

Fig. 2. Bright-field and dark-field TEM images of core/shell of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs (a) HR TEM images and EDX spectrum of core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs, decorated with Au NPs (b, c)

На рис. 3 и 4 представлены закономерности, демонстрирующие изменения спектров экстинкции и фотолюминесценции core-shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  при декорировании их поверхности НЧ Au.

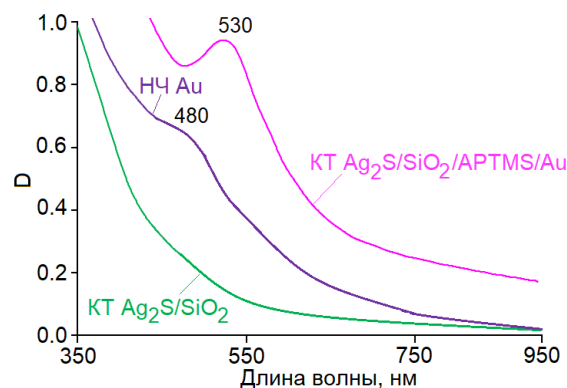


Рис. 3. Спектры экстинкции core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , НЧ Au и гибридных структур на них  
Fig. 3. Extinction spectra of core/shell of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs, Au NPs and hybrid structures based on them

Максимум в спектре экстинкции света плазмонных НЧ Au при 482 нм обусловлен рассеянием и поглощением света НЧ Au диаметром  $2.5 \pm 0.5$  нм. Адсорбция НЧ Au и частичное заполнения ими объема поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  приводит к уширению и длинноволновому смещению максимума экстинкции от 480 нм в область 530 нм (рис. 3). Такое поведение спектра экстинкции может быть обусловлено укрупнением НЧ Au на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  как за счет их досозревания, так и их агрегации на интерфейсах КТ.

Декорирование поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  плазмонными НЧ Au приводит к увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции КТ при 750 нм в 10 раз с одновременным увеличением ее времени жизни от 4 нс до 200 нс (рис. 4).

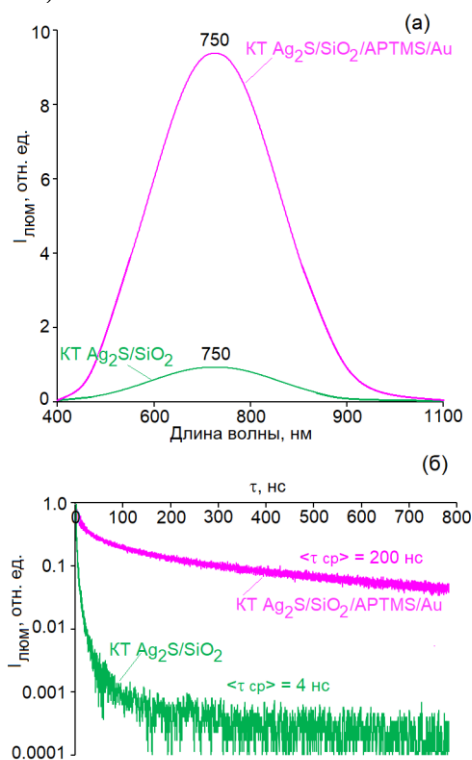


Рис. 4. Спектры люминесценции (а) и кривые кинетики затухания люминесценции (б) core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$   
Fig. 4. Luminescence spectra (a) and luminescence decay curves (b) of core/shell of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs and  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$  QDs

При этом также было установлено значительное увеличение (до 6 раз) интен-

сивности пиков термовысвечивания КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , сопровождающееся смещением их максимумов на 10-15 К в низкотемпературную область, в присутствии плазмонных НЧ Au (рис. 5). Анализ кривых термовысвечивания показал, что за возникновение данных пиков отвечают мелкие дырочные локализованные состояния с глубинами 0.07-0.20 эВ, не участвующие в процессе формирования излучательной рекомбинации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Наблюдаемое смещение пиков обусловлено изменением глубины соответствующих состояний (в пределах 0.07 эВ), что свидетельствует о существенном влиянии поляризационных эффектов плазмонных НЧ Au на энергетическую структуру КТ. В связи с этим, наблюдаемое замедление кинетики люминесценции может быть обусловлено вкладом носителей заряда, локализованных на ловушках, высвобождение которых под действием поляризационных эффектов НЧ Au приводит к увеличению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .

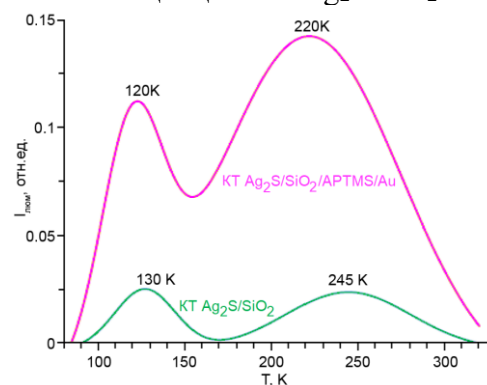


Рис. 5. Кривые термовысвечивания для core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$   
Fig. 5. Thermal decay curves of core/shell of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  QDs and  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$  QDs

Полученные эмпирические факты, демонстрирующие изменение глубины локализованных состояний КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в ближнем поле плазмонных НЧ Au и качественно согласуются с теоретическими оценками в рамках электродинамической теории. Согласно этим оценкам, изменение энергии активации ловушки носителя заряда вероятно в пределах 0.1 эВ в ближнем поле плазмонной НЧ. Увеличение

времени жизни носителей заряда в мелких ловушках приводит к затягиванию кинетики люминесценции КТ и увеличению времени ее жизни.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о сложной картине проявления плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях. Такое неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного влиянием поляризационных эффектов от НЧ Au на энергетическую структуру КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .

### Заключение

В данной работе продемонстрировано неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия на примере коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  и плазмонных НЧ Au. Показано, что декорирование интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  малыми НЧ Au обеспечивает увеличение квантового выхода люминесценции в области 750 нм с одновременным увлечением ее времени жизни от 4 до 200 нс. При этом экспериментально установлено изменение глубины локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в пределах 0.07 эВ в присутствии плазмонных НЧ Au. На основании полученных данных сделан вывод о сложной кар-

тине плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях, которое может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного влиянием поляризационных эффектов НЧ Au на глубину мелких ловушек, приводящем к увеличению времени жизни люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00266.

### Библиографические ссылки/ References

1. Gil H.M., Price T.W., et. al. NIR-quantum dots in biomedical imaging and their future. *iScience* 2021; 24: 102189.
2. Lifante J., Shen Y., et. al. The role of tissue fluorescence in in vivo optical bioimaging *J. Appl. Phys.* 2020; 128: 171101.
3. Pons T., Bouccara S., et. al. In Vivo Imaging of Single Tumor Cells in Fast-Flowing Bloodstream Using Near-Infrared Quantum Dots and Time-Gated Imaging. *ACS Nano* 2019; 13: 3125–3131.
4. Cao H., Yue Z., et. al. In Vivo Real-Time Imaging of Extracellular Vesicles in Liver.
5. Gaponenko S.V.; Guzatov D.V. Colloidal Plasmonics for Active Nanophotonics. *Proceedings of the IEEE* 2020; 99: 1-17.
6. Hu S., Ren Yu, et. al. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein J Nanotechnol* 2019; 10: 22-31.
7. Ji B., Giovanelli E., et. al. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nature Nanotechnology* 2015; 10: 170-175.



## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСФЕР

В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, Т.А. Чевычелова  
Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394018 Воронеж,  
Россия, viol.physics@gmail.com, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru,  
smirnov\_m\_s@mail.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, t.chevychelova@rambler.ru

Работа посвящена установлению эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в смесях коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных олеиновой кислотой, с наночастицами серебра (Ag) сферической геометрии. Исследуемые образцы представляли собой коллоидные растворы. В качестве основных методов исследования в работе использованы абсорбционная, люминесцентная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия. Измерения проводились при температуре 300 К. Рассмотрена трансформация спектров люминесценции коллоидных квантовых точек CdS в смеси с наночастицами Ag. Установлены эффекты тушения экситонной люминесценции при непосредственном контакте квантовых точек и наночастиц, возникающего вследствие резонансного безызлучательного переноса энергии от экситона в квантовой точке к плазмонной наночастице. Увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции квантовых точек CdS в смеси с наночастицами Ag интерпретировано как проявление эффекта Перселла.

**Ключевые слова:** квантовые точки CdS; наночастицы серебра; люминесценция; плазмон-экситонное взаимодействие; перенос энергии

## LUMINESCENCE OF CdS QUANTUM DOTS IN THE PRESENCE OF SILVER NANOSPHERES

V.N. Derepko, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.A. Chevychelova  
Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 394018 Voronezh, Russia,  
viol.physics@gmail.com, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru,  
smirnov\_m\_s@mail.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, t.chevychelova@rambler.ru

The research was on the establishment of the effects of plasmon-exciton interaction in mixtures of colloidal CdS quantum dots passivated with oleic acid, with silver (Ag) nanoparticles of spherical geometry. The samples were colloidal solutions and were synthesized in a non-polar medium (1-octadecene). Absorption, luminescence and time-resolved luminescence spectroscopy were used as the main research methods. The measurements were carried out at a temperature of 300 K. The transformation of the luminescence spectra of colloidal CdS quantum dots in a mixture with Ag nanoparticles was considered. The luminescent properties of CdS quantum dots are complex due to the manifestation of several luminescence mechanisms at once. The band at 430 nm is associated with exciton luminescence, while the band with a maximum at 603 nm is intrinsic of recombination luminescence arising as a result of recombination on donor-acceptor pairs. The effects of quenching of exciton luminescence at the direct contact of quantum dots and nanoparticles, arising as a result of resonance nonradiative energy transfer from an exciton in a quantum dot to a plasmonic nanoparticle, are established. In addition, absorption of nanoparticles in the luminescence region of the emitter leads to its even greater quenching. An increase in the intensity of the recombination luminescence of CdS quantum dots in a mixture with Ag nanoparticles was interpreted as a manifestation of the Purcell effect.

**Keywords:** CdS quantum dots; silver nanoparticles; luminescence; exciton-plasmon interaction; energy transfer.

### Введение

Гибридные наноструктуры на основе плазмонных наночастиц и полупроводниковых квантовых точек занимают значительное место в различных областях науки, таких как биология, медицина, химия, оптоэлектроника, фотокатализ, благодаря своим уникальным свойствам [1, 2, 12].

Подобные структуры получают за счет создания коллоидных смесей, либо послойного нанесения на подложки металлических наночастиц (НЧ), квантовых точек (КТ) и/или молекул красителей. Существует достаточно много исследований, подтверждающих, что спектры фотolumинесценции (ФЛ) КТ и молекул красителей



существенным образом зависят от присутствия металлических наночастиц, спектральная область экстинкции которых имеет значительное перекрытие с полосой ФЛ излучателя [3-4]. Помимо этого, не менее важно взаимное пространственное расположение компонентов системы.

Согласно уже имеющимся данным существует три случая плазмон-экситонной связи: слабая (эффект Перселла), промежуточная (эффект Фано) и сильная (расщепление Раби) [3-7]. В литературе имеются исследования, направленные на выявление условий для формирования гибридных наноструктур, обеспечивающих подобные резонансные эффекты. Однако в большинстве исследований в качестве образцов служат излучающие КТ, ФЛ которых представлена одним механизмом (экситонной или рекомбинационной ФЛ). При этом почти не уделяется внимания излучателям, ФЛ которых обусловлена сразу двумя режимами. В этом случае управление параметрами спектрально-люминесцентных свойств смеси оказывается затруднительным ввиду необходимости учета одновременно нескольких процессов.

Таким образом, актуальной проблемой является установление эффектов, объясняющих изменение спектральных свойств в гибридных наноструктурах, построенных на основе плазмонных НЧ и КТ с несколькими механизмами ФЛ.

В данной работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие трансформацию люминесцентных свойств КТ CdS в ближнем поле сферических НЧ Ag. Выявлены эффекты, определяющие тушение краевой люминесценции при прямом контакте КТ и НЧ, а также увеличение интенсивности рекомбинационной ФЛ вследствие проявления эффекта Перселла и изменения вероятности безызлучательной рекомбинации в результате модификации интерфейсов на поверхности КТ.

## Материалы и методы исследования

Коллоидные точки КТ CdS, пассивированные олеиновой кислотой, синтезиро-

вали в трехгорлой колбе при 160°C. Для удаления кислорода из атмосферы на протяжении всего синтеза осуществлялась продувка азотом [8]. В рамках данного подхода CdAc<sub>2</sub> (53.3 мг, 0.23 ммоль) и ОА (4 мл) смешивались в 1-октадецене (20 мл), после чего в реакционную смесь вносился раствор элементарной серы S (32 мг, 1 ммоль) в 1-октадецене (10 мл). Образование КТ CdS происходило в течение 10 минут. Полученные КТ CdS диспергировались в толуоле после центрифугирования.

Синтез сферических наночастиц серебра (НЧ Ag) осуществляли восстановлением AgNO<sub>3</sub> (17 мг, 0.1 ммоль) в олеамине (25 мл) при 180°C. Полученные НЧ Ag после центрифугирования диспергировались в толуоле для дальнейших исследований. Для формирования гибридных структур коллоидные растворы КТ CdS и НЧ Ag смешивали в кювете в молярном соотношении  $[v(КТ)]:[v(НЧ)] \sim 10^4$ .

Исследование абсорбционных свойств КТ CdS и НЧ Ag осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры фотolumинесценции (ФЛ) и кинетику затухания люминесценции КТ CdS исследовали с помощью USB2000+. Для возбуждения люминесценции использовали диодный модуль HPL-H77GV1BT-V1 с излучением на длине волны 380 нм. Измерения проводились при температуре 300K.

## Результаты и их обсуждение

Характерная особенность для экситонного перехода в оптическом поглощении КТ CdS расположена в области 410 нм (рис. 1, кривая 1). Люминесцентные свойства КТ CdS имеют сложный характер ввиду одновременного проявления сразу нескольких механизмов люминесценции. Полоса при 430 нм связана с экситонной люминесценцией, а полоса с максимумом при 603 нм характерна для рекомбинационной люминесценции, возникающей в результате рекомбинации на донорно-акцепторных парах.

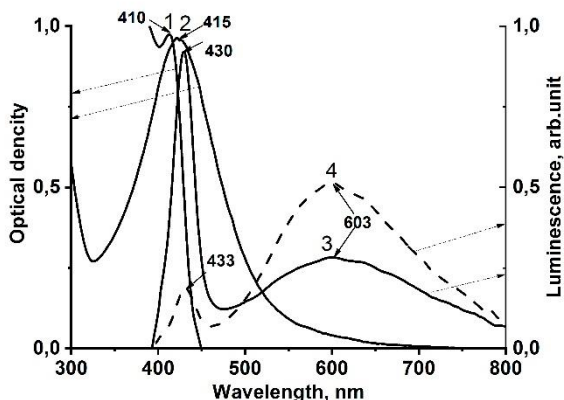


Рис. 1. Спектры: поглощения 1 – КТ CdS, 2 – экстинкции НЧ Ag; 3 – ФЛ КТ CdS; 4 – ФЛ КТ CdS + НЧ Ag

Fig. 1 Spectra of: 1 – absorption CdS QDs; 2 – extinction Ag NPs; 3 – PL CdS QDs; 4 – PL CdS QDs + Ag NPs

Оптические свойства металлических наночастиц (положение плазмонного пика в спектре экстинкции) определяются их формой и размерами. Максимум спектра экстинкции света НЧ Ag расположен при 415 нм (рис.1, кривая 2). Сопоставление спектра экстинкции наночастиц серебра и спектра люминесценции КТ CdS свидетельствует об их существенном перекрытии в области экситонного пика люминесценции. Это обстоятельство является важным для проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах КТ. Одним из проявлений плекситонной связи может быть резонансный безызлучательный перенос энергии от квантовых точек к плазмонным наночастицам. Ввиду большого распределения НЧ Ag по размерам заметно незначительное перекрытие спектра экстинкции первых с полосой рекомбинационной ФЛ КТ CdS (пик 603 нм). Это создает условие для проявления дополнительных эффектов, которые потенциально могут влиять на изменение характеристик спектра в этой области.

Для исходного образца КТ CdS интенсивность экситонной люминесценции преобладает над рекомбинационной (рис. 1, кривая 3). В смеси с плазмонными наночастицами наблюдается тушение этой полосы ФЛ в области 430 нм (рис. 1, кривая

4). При этом время жизни ФЛ уменьшается от 7.4 до 2.5 нс (рис. 2 (а)). Подобное поведение указывает на безызлучательный резонансный перенос энергии возбуждения (FRET) [9, 10] от экситона в КТ CdS к НЧ Ag. Он возникает в результате плазмон-экситонного взаимодействия.

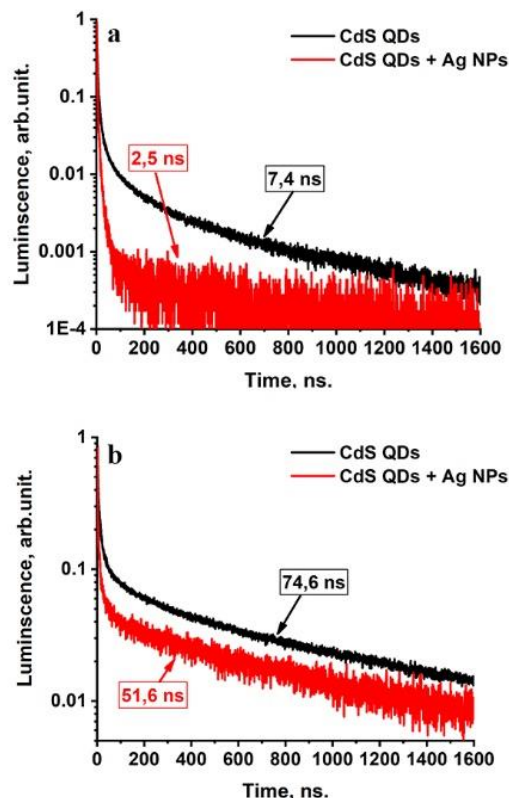


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции на длине волны: а – 430 нм, б – 603 нм.

Fig. 2. Luminescence decay curves at wavelength: а – 430 nm, б – 603 nm.

Для определения эффективности безызлучательного резонансного переноса энергии возбуждения воспользуемся средним временем жизни люминесценции КТ, являющихся донором энергии электронного возбуждения. Тогда

$$\varphi = 1 - \frac{\langle \tau_{\text{КТ+НЧ}} \rangle}{\langle \tau_{\text{КТ}} \rangle}, \quad (1)$$

где  $\tau_{\text{КТ+НЧ}}$  и  $\tau_{\text{КТ}}$  – средние времена жизни ФЛ КТ CdS в ассоциатах и отдельно в КТ CdS.

С другой стороны, эффективность переноса также можно оценить из данных о тушении люминесценции КТ CdS с использованием выражения:

$$\varphi = 1 - \frac{I_{\text{КТ+НЧ}}}{I_{\text{КТ}}}, \quad (2)$$

Результаты оценки эффективности безызлучательного переноса энергии от КТ CdS к НЧ Ag с использованием выражений (1) и (2) дают значения 0.66 и 0.79, соответственно. Несовпадение полученных величин позволяет заключить, что спектральный провал в ФЛ (пик 430 нм) обусловлен не только безызлучательным переносом энергии. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что НЧ Ag активно поглощают излучение в этой области.

В области спектра, соответствующей спонтанной эмиссии на дефектах, в смесях КТ CdS с НЧ Ag наблюдается увеличение интенсивности ФЛ в 1.8 раз (рис. 1, кривая 4). Результаты временно-разрешенной люминесцентной спектроскопии показывают уменьшение времени жизни ФЛ от 74.6 до 51.6 нс (рис. 2б). Увеличение скорости спонтанной эмиссии, сопровождающееся разгоранием ФЛ, указывают на возможное проявление эффекта Перселла [11]. По-видимому, наночастицы серебра выполняют роль нанорезонаторов, моды колебаний которых близки к частоте люминесценции КТ CdS. В области спектра, соответствующей рекомбинационной ФЛ, нарушаются условия для тушения люминесценции за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от КТ к плазмонным наночастицам.

## Заключение

В работе выявлены эффекты, поясняющие трансформацию люминесцентных

свойств излучателя КТ CdS в ближнем поле НЧ Ag. Тушение полосы ФЛ КТ CdS с пиком 430 нм обусловлено резонансным безызлучательным переносом энергии возбуждения в НЧ Ag. В то же время как наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ в области с пиком 603 нм может быть связано с явным проявлением эффекта Перселла при плазмон-экситонном взаимодействии.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

## Библиографические ссылки/ References

1. Fantoni A., Fernandes M., Vygranenko Y., Louro P., Vieira M., Silva R.P. et al. *Opt. Quantum Electron.* 2018; 50 (6): 246.
2. Khan I, Saeed K., Khan Id. *Arabian J. Chem.* 2017; 12(7): 908-931.
3. Luo Y., Zhao J. *Nano Research* 2019; 12(9): 2164–2171.
4. Chen G.Y., Chen Y.N., Chuu D.S. *Optics Letters* 2008; 33(19): 2212–2214.
5. Cao En, Lin W., Sun M., Liang W., Song Yu. *Nanophotonics* 2018; 7(1): 145–167.
6. Zhang W., Govorov A.O., Bryant G.W. *Physical Review Letters* 2006; 97: 146804.
7. Leng H., Szychowski B., Daniel M.-Ch., Pelton M. *Nature Communications* 2018; 9: 401.
8. Buz E., Morlet-Savary F., Lalevée J., Acar H.Y. *Macromol. Chem. Phys.* 2018; 219(2): 1700356
9. Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. *Nano Letters* 2010; (10): 3995.
10. Idowu M., Nyokong T. *Journal of Luminescence* 2009; (129): 356.
11. Purcell E.M. *Physical Review* 1946; (69): 681.
12. Gaponenko S.V., Guzatov D.V., *Proceedings of the IEEE* 2020; 108(5): 704-720.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА

Н.М. Казючиц<sup>1)</sup>, В.Н. Казючиц<sup>1)</sup>, О.В. Королик<sup>1)</sup>, М.С. Русецкий<sup>1)</sup>, Н.С. Кирилкин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by

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

Распределения интенсивности центров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) были измерены в алмазе, имплантированном ионами Хе с энергией 167 МэВ. До отжига наведенные облучением центры ФЛ обнаруживались на глубине в 1.5-2 раза превышающей средний пробег  $R_p$  ионов Хе. После отжига центры ФЛ распространились глубже  $3 \cdot R_p$ . Глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ были следствием пластической деформации алмаза при отжиге. Пластическая деформация алмаза при отжиге также ускорила агрегацию азота.

**Ключевые слова:** алмаз; ионная имплантация; радиационные дефекты; отжиг.

## DISTRIBUTION OF OPTICALLY ACTIVE DEFECTS IN DIAMONDS IRRADIATED WITH XENON IONS BEFORE AND AFTER ANNEALING

Nikolai Kazuchits<sup>1)</sup>, Vasili Kazuchits<sup>1)</sup>, Olga Korolik<sup>1)</sup>, Mikhail Rusetsky<sup>1)</sup>, Nikita Kirilkin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by

<sup>2)</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia, kirilkin@jinr.ru

Depth profiles of intensities of Raman scattering (RS) and the photoluminescence (PL) signals have been measured in diamond implanted with 167 MeV Xe ions. Before annealing, the irradiation-induced PL centers were detected at a depth 1.5–2 times greater than the average range  $R_p$  of Xe ions. After annealing, PL centers were found at a depth more than  $3R_p$ . Such deep tails of PL centers was a consequence of annealing-induced plastic deformation in diamond. In addition, plastic deformation of the diamond during annealing was also an accelerator of nitrogen aggregation.

**Keywords:** diamond; ion implantation; radiation-induced defects; annealing.

### Введение

Имплантированные в алмаз ионы с энергией 1 МэВ/нуклон локализованы на глубине около 10 мкм. Индуцированные при этом нарушения кристаллической решетки имеют неоднородное распределение в облученном слое. Для исследования распределения дефектов в облученных ионами Хе с энергией 167 МэВ алмазах мы использовали методы КРС и ФЛ, характеризующиеся высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Метод ФЛ, наряду с высокой чувствительностью, позволяет различать дефектные центры в алмазе, что удобно при регистрации их распределения.

### Материалы и методы исследования

Эксперименты были выполнены на полированных пластинах алмаза типа Ib, синтезированного методом высоких давлений и высоких температур в ООО «АдамасИнвест» [1]. Облучение ионами Хе с энергией 167 МэВ проводили на ускорителе ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, г. Дубна. Рассчитанный с использованием TRIM-2000 средний пробег ионов Хе с энергией 167 МэВ в алмазе составлял 10.67 мкм, средний разброс пробега – 0.44 мкм.

Спектры КРС/ФЛ регистрировали по схеме обратного рассеяния микрорамановским спектрометром Nanofinder HE

(LOTIS TPI Japan-Belarus), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Для возбуждения КРС/ФЛ использовали лазеры с длиной волны излучения 355 нм и 532 нм. Диаметр сфокусированного лазерного излучения составлял около 1 мкм. Распределения интенсивности сигналов КРС/ФЛ регистрировали при сканировании возбуждающим излучением полированных поперечных сечений алмазных пластин. Образцы при измерениях находились при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

Эволюция спектров КРС/ФЛ в облученном ионами Хе слое алмаза и распределение интенсивности основных линий КРС/ФЛ с глубиной показаны для флюенса  $F=1.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  на рис. 1а и рис. 1б, соответственно. До облучения спектры КРС содержали только интенсивную узкую линию R от однофононного рассеяния света.

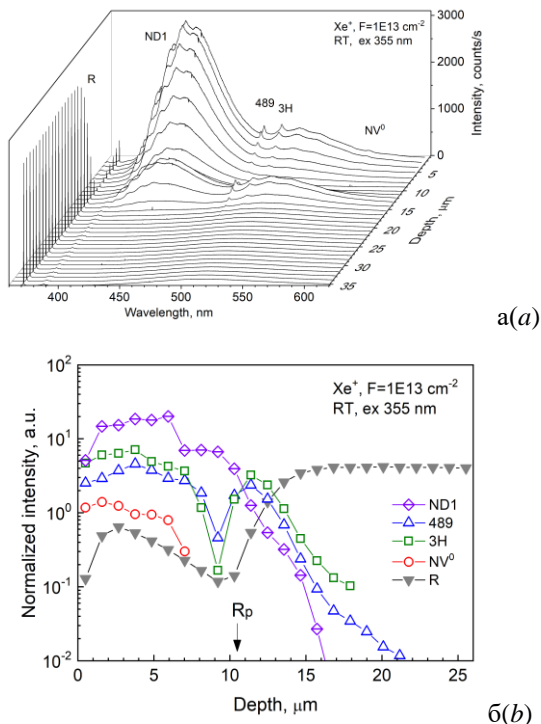


Рис. 1. Эволюция спектров КРС/ФЛ (а) и распределения интенсивности КРС/ФЛ (б) в облученном ионами Хе слое до отжига

Fig. 1. Evolution of the Raman/PL spectra (a) and the distribution of the Raman/PL intensity (b) in the layer irradiated with Xe ions before annealing

Облучение ионами Хе вызвало уменьшение интенсивности линии R с глубиной проникновения ионов (с ростом радиационного повреждения решетки) и ее уширение [2]. За пробегом ионов интенсивность КРС восстановилась к значениям до облучения.

Интенсивность наведенных облучением центров ФЛ (ND1, 489 нм, 3H,  $NV^0$ ) также уменьшалась с ростом радиационного повреждения решетки, что являлось проявлением эффекта радиационного тушения. Минимумы в распределениях этих центров наблюдались в окрестности максимального дефектообразования на глубине около 9 мкм. Хвосты распределения наиболее интенсивных центров регистрировали на глубине, превышающей пробег ионов Хе в 1.5-2 раза. Спад интенсивности радиационных центров за пробегом ионов был синхронизован с восстановлением интенсивности R линии КРС.

Линия 393 нм связана с первичными простыми радиационными дефектами – вакансиями в отрицательном зарядовом состоянии – ND1-центр [3]. Спектральное положение линии 489 нм совпадает с положением одной из линий S2-центра в алмазе, связанного с никелем [4]. В тоже время, в спектрах отсутствуют линии-спутники S2-центра, что позволяет предположить радиационную природу центра 489 нм. Линия 503 нм соответствует радиационному 3H-центру, в состав которого входят собственные междоузлия [4]. Линии 575 нм –  $NV^0$ -центр, соответствует нейтральный комплекс азот-вакансия [4]. Излучение  $NV^0$ -центра не регистрировалось, начиная с глубины 8 мкм.

Эволюция спектров КРС/ФЛ в облученном слое и распределение интенсивности основных линий с глубиной после отжига в вакууме при  $T=1450^\circ\text{C}$  показаны на рис. 2а и рис. 2б, соответственно. Центры ND1, 489 нм, 3H отожглись, выросла интенсивность  $NV^0$ -центра, появились содержащий междоузельный азот центр 389 нм и состоящие из агрегатов азота и углеродной вакансии H3- и N3-центры [4].

Как видно из рис. 2б, после отжига интенсивность основной линии КРС восстановилась к значениям до облучения в приповерхностном облученном слое и за пробегом ионов Хе. По мере приближения к проективному пробегу, интенсивность КРС уменьшалась, как это наблюдалось и до отжига. Приблизительно одинаковое колоколообразное распределение интенсивности всех центров ФЛ заметно снижалось в окрестности проективного пробега. За пробегом она монотонно уменьшалась, но не исчезала полностью даже на глубинах трехкратно превышающих пробег ионов Хе. Исключение составил N3-дефект (три атома азота и вакансия), который не распространился глубже 12 мкм вследствие существенно меньшей вероятности его образования.

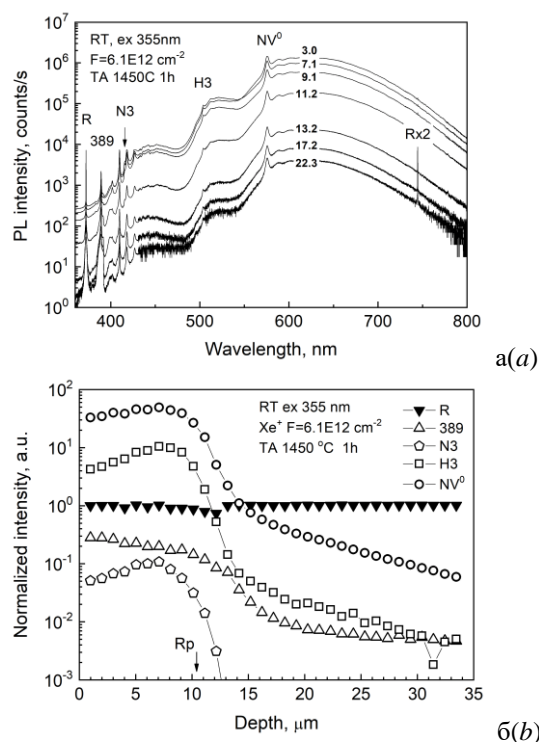


Рис. 2. Эволюция спектров КРС/ФЛ (а) и распределения интенсивности КРС/ФЛ (б) в облученном ионами Хе слое после отжига при  $T=1450^\circ\text{C}$   
Fig. 2. Evolution of the Raman/PL spectra (a) and the distribution of the Raman/PL intensity (b) in the layer irradiated with Xe ions after annealing at  $T=1450^\circ\text{C}$

Уменьшение интенсивности КРС/ФЛ в окрестности проективного пробега ионов Хе отражает не полное восстановление кристаллической решетки алмаза после

отжига. Глубокие хвосты распределения интенсивности большинства центров ФЛ могут быть следствием диффузии созданных ионным облучением вакансий и междоузлий углерода и/или пластической деформации алмаза при отжиге. Учитывая, что вакансии и междоузлия радиационной природы отжигаются при температурах менее  $1000^\circ\text{C}$  [5], деформационный механизм генерации вакансий и междоузлий представляется более вероятным.

В самом деле, внедрение ионов Хе на значительную глубину вызвало расширение кристаллической решетки в облученном слое [2], которое сдерживалось неповрежденной частью пластины. На границе между облученным и неповрежденным алмазом создавались напряжения. При температурах пластической деформации (для алмаза более  $1000^\circ\text{C}$  [6]) напряжения релаксировали с образованием дислокаций [7], которое сопровождалось генерацией вакансий [8, 9]. Атомы азота захватывали подвижные вакансии и формировали азот-вакансионные комплексы. Этот процесс проходил синхронно с отжигом облученных ионами алмазов и становился более эффективным с повышением температуры.

Еще одним процессом, сопровождающим отжиг облученных ионами алмазов, была диффузия атомов азота с образованием его агрегатов. Индикатором агрегации азота было образование N3- и N3-дефектов, состоящих из двух и трех атомов азота и вакансии, соответственно. Интенсивность соответствующих центров ФЛ в облученном ионами слое намного превышает таковую за пределами облученного слоя. В отличие от необлученных, отжиг облученных ионами алмазов сопровождался пластической деформацией и генерацией большого количества вакансий/междоузлий. Известно, что созданные предварительным электронным облучением вакансии [10] и междоузлия [11] в алмазах ускоряли агрегацию азота. Вероятно, созданные пластической деформацией вакансии/междоузлия также



ускоряют агрегацию азота, что объясняет повышенную интенсивность НЗ- и NЗ-центров в облученных слоях.

### Заключение

Распределения интенсивности сигналов КРС и ФЛ были измерены в алмазе, имплантированном ионами Хе с энергией 167 МэВ. До отжига наведенные облучением центры ФЛ регистрировали на глубине в 1.5-2 раза превышающей средний пробег R<sub>p</sub> ионов Хе. После отжига центры ФЛ были обнаружены на глубине более 3 R<sub>p</sub>. Столь глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ явились следствием пластической деформации алмаза при отжиге. Наряду с этим, пластическая деформация алмаза в течении отжига также ускоряла агрегацию азота.

### Библиографические ссылки/ References

1. 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.
2. Kazuchits N.M., Korolik O.V., Rusetsky M.S., Kazuchits V.N., Kirilkin N.S., Skuratov V.A. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2020; 472: 19-23.
3. Steeds J.W., Charles S.J., Davies J., Griffin I. Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond. *Diamond and Related Materials* 2000; 9(3-6): 397-403.
4. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamonds: a Data Handbook*. Springer, Berlin, 2001. 486 p.
5. Steeds J.W., Kohn S. Annealing of electron radiation damage in a wide range of Ib and IIa diamond samples. *Diamond and related materials* 2014; 50: 110-122.
6. Weidner D.J., Wang Y., Vaughan M.T. Strength of diamond. *Science* 1994; 266(5184): 419-422.
7. Brookes E.J., Comins J.D., Daniel R.D., Erasmus R.M. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond. *Diamond and related Materials* 2000; 9(3-6): 1115-1119.
8. Evans T., Davey S.T., Robertson S.H. Photoluminescence studies of sintered diamond compacts. *Journal of materials science* 1984; 19(7): 2405-2414.
9. Gaillou E., Post J.E., Bassim N.D., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M.D., et al. Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(10): 1207-1220.
10. Collins A.T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1980; 13(14): 2641.
11. Jones R., Goss J.P., Pinto H., Palmer D.W. Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres. *Diamond and Related Materials* 2015; 53: 35-39.



## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАХВАТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ КЛАСТЕРАМИ ДЕФЕКТОВ

Е.А. Левчук, Л.Ф. Макаренко  
*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
liauchuk.alena@gmail.com, makarenko@bsu.by*

В работе проведено численное моделирование кинетики носителей заряда в сферическом кластере с гауссовым распределением концентрации дефектов. Дифференциальные уравнения для захвата носителей заряда решались с помощью метода конечных разностей с использованием метода Ньютона для нелинейного уравнения Пуассона. Рассчитана кинетика заполнения дефектов для различных параметров кластера и полупроводника. Показано, что неравномерность распределения дефектов существенно влияет на кинетику заполнения даже при отсутствии какого-либо влияния наличия кластеров на характеристики стационарного состояния. Для численных экспериментов задавались параметры дефектов, соответствующие дивакансии в кремнии, которая обычно проявляется в измерениях емкостной спектроскопии глубоких уровней. Результаты расчетов могут быть использованы для планирования доз облучения при постановке задачи определения характеристик кластеров радиационных дефектов и интерпретации данных емкостной спектроскопии, полученных для полупроводников, облученных ядерными частицами.

**Ключевые слова:** кластер дефектов; захват носителей заряда; численное моделирование.

## NUMERICAL MODELING OF CHARGE CARRIER CAPTURE KINETICS BY DEFECT CLUSTERS

E.A. Levchuk, L.F. Makarenko  
*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
liauchuk.alena@gmail.com, makarenko@bsu.by*

Effects of defect cluster are likely to be quite important to describe damage of silicon devices irradiated with heavy particles. However, at present, the understanding of electrical characteristics of semiconductors containing such clusters is insufficient as compared to the knowledge on the role of isolated point defects. So, it is desirable to develop experimental methods which could more clearly reveal cluster characteristics. For this purpose, we suggest to use detailed studies of kinetics of charge carrier trapping by defect clusters. To develop this method, numerical simulation of charge carrier kinetics in spherical cluster with gaussian distribution of defects has been carried out. Differential equations describing trap filling have been solved using finite difference method with applying Newton method for nonlinear Poisson equation. The kinetics of defects filling for different cluster and defect parameters in materials with different doping level has been numerically calculated. It is assumed that results of these numerical experiments can be used to interpret experimental data on deep level transient spectroscopy (DLTS) of neutron irradiated silicon crystals. It has been found that the stationary mode of cluster studies is applicable for dense cluster with high defect concentration in the core of cluster. Nonstationary mode (kinetics of charge carrier trapping) is more efficient for studies of "sparse" clusters. The described model can be used for planning the choice of materials and irradiation conditions and to interpret characteristics for DLTS method.

**Keywords:** defect cluster; charge carrier trapping; numerical simulation.

### Введение

При облучении полупроводников ядерными частицами образующиеся дефекты распределены не равномерно, а образуют скопления или кластеры дефектов. Образование стабильных кластеров происходит в результате сложных процессов: образования каскада смещений, диффузии

первичных радиационных дефектов, их взаимодействия друг с другом и примесями [1]. Для практики важным является определение взаимосвязи между параметрами кластера и характеристиками процесса деградации полупроводниковых приборов под действием ядерных излучений [2].

Интерес представляет разработка экспериментальных методов определения характеристик кластеров электрически активных дефектов (характерного размера кластера, числа дефектов в кластере, распределения дефектов внутри кластера). Например, предлагалось использовать метод термостимулированного тока [3]. Другим методом такого исследования может быть широко используемые в настоящее время исследования емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [2,4]. Одним из проявлений наличия кластеров в этом методе является изменение амплитуды пика кластеризованных дефектов с температурой. Однако использование лишь одной характеристики (амплитуды пика) не позволяет дать однозначную интерпретацию экспериментальных результатов, и требуются дополнительные данные, на основе которых можно было бы оценить правильность анализа температурных зависимостей амплитуд.

Дополнительную информацию можно получить, например, из анализа кинетики захвата носителей кластерами дефектов. Целью данной работы является рассмотрение этого метода на основе результатов численного моделирования кинетики захвата носителей заряда кластеризованными дефектами. Такие исследования могут быть достаточно просто проведены методом DLTS [2, 4].

### Постановка задачи моделирования

Будем рассматривать кинетику захвата носителей заряда в сферическом кластере с гауссовым распределением одновалентных дефектов. Выпишем основную систему уравнений нашей модели, описывающей перенос заряда в полупроводнике. Для упрощения вычислений мы будем рассматривать уравнения только для концентрации одного вида носителей заряда. Тогда получим систему уравнений, включающую в себя макроскопическое уравнение Максвелла для электростатического потенциала и уравнение для скорости изменения концентрации электронов, захва-

ченных дефектом:

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(n + n_T - N_D), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = -e_n n_T + C_n n (N_T - n_T). \quad (2)$$

где  $n = n(\vec{r}, t)$  – концентрация электронов,  $\varphi = \varphi(\vec{r}, t)$  – электрический потенциал,  $n_T = n_T(\vec{r}, t)$  – концентрация электронов, захваченных ловушкой,  $N_D$  – концентрация примеси доноров,  $\varepsilon, \varepsilon_0$  – диэлектрическая и абсолютная диэлектрическая проницаемости,  $e$  – заряд электрона,  $C_n$  – коэффициент захвата электронов на пустой уровень дефекта,  $e_n$  – скорость эмиссии электронов.

Будем считать, что концентрация электронов подчиняется распределению Больцмана:

$$n = N_D \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right). \quad (3)$$

Зададим функцию распределения концентрации дефекта  $N_T(r)$  в виде:

$$N_T(r) = \frac{M_T}{R^3 \pi^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{R^2}\right). \quad (4)$$

где  $M_T$  – число дефектов в кластере,  $R$  – характеристический радиус кластера.

В начальный момент времени все ловушки не заполнены:

$$n_T|_{t=0} = 0. \quad (5)$$

Это соответствует условиям DLTS измерений. Также задаются граничные условия для электрического потенциала:

$$\left.\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right|_{r=0} = 0, \quad \varphi|_{r\rightarrow\infty} = 0. \quad (6)$$

В стационарном режиме задача, соответственно, примет вид:

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(n + \frac{C_n n N_T}{e_n + C_n n} - N_D\right). \quad (7)$$

с граничными условиями (6).

### Результаты численных экспериментов и обсуждение

Задачи (1)-(6), (6)-(7) решались с помощью метода конечных разностей с ис-

пользованием метода Ньютона для нелинейных уравнений (2) и (7).

В качестве параметров дефектов мы использовали сечение захвата и энтальпию ионизации, экспериментально определенные для дивакансии в кремнии [5]. Это обусловлено тем, что, как следует из исследований различных атомов, именно дивакансии входят в состав кластеров, образующихся в материале при облучении нейтронами.

Моделирование кинетики захвата проводилось для кластеров с характеристиками, близкими полученным в результате атомистического моделирования [2], включающего в свой состав 20-100 дефектов, и имеющий характеристический радиус  $R = 10-100$  нм. Процессы заполнения кластеров моделировались для дефектов с различными соотношениями скорости эмиссии и сечения захвата носителей заряда в материалах с различным уровнем легирования. Типичные результаты расчетов представлены на рисунках 1-3.

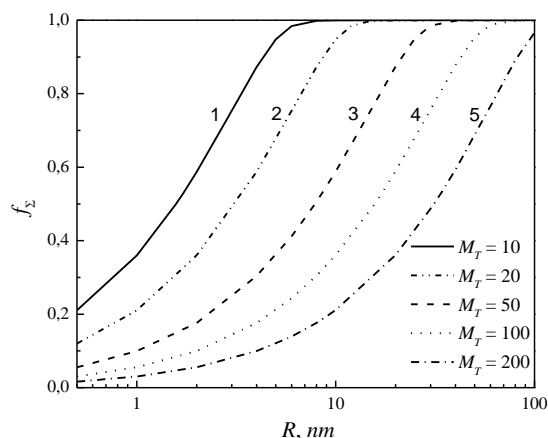


Рис. 1. Зависимость суммарного числа заполнения от характеристического радиуса кластера при различном числе дефектов в кластере: 1 –  $M_T = 10$ , 2 –  $M_T = 20$ , 3 –  $M_T = 50$ , 4 –  $M_T = 100$ , 5 –  $M_T = 200$  ( $T = 200\text{K}$ ,  $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $e_n = 5.67\text{c}^{-1}$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}\text{cm}^3/\text{c}$ )

Fig. 1. The dependence of total occupation number on characteristic cluster radius for different number of defects in the cluster: 1 –  $M_T = 10$ , 2 –  $M_T = 20$ , 3 –  $M_T = 50$ , 4 –  $M_T = 100$ , 5 –  $M_T = 200$  ( $T = 200\text{K}$ ,  $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $e_n = 5.67\text{s}^{-1}$ )

Из рисунка 1 можно определить параметры кластера, для которых происходит

существенное уменьшение доли заполненных дефектов по сравнению с объемным значением. Если для равномерно распределенных дефектов все дефекты заполнены носителями заряда, то для кластера, включающего в свой состав 10 дефектов и имеющего характеристический радиус 16 нм, стационарная доля заполненных дефектов составляет приблизительно 0.5.

В то же время влияние кластеров на кинетику захвата носителей заряда проявляется для значительно более «разреженных» кластеров, для которых стационарное заполнение практически не отличается от единицы. Это хорошо видно из кривых 3-5 на рисунке 2.

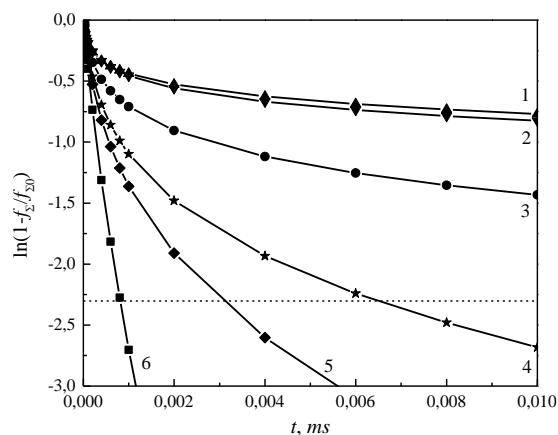


Рис. 2. Зависимость величины  $\ln(1 - f_z/f_{z0})$  от времени, где  $f_z$  – доля заполненных ловушек в различные моменты времени,  $f_{z0}$  – доля заполненных ловушек в стационарном состоянии: 1 –  $R = 15.7\text{ нм}$  ( $f_{z0} = 0.5$ ), 2 –  $R = 29.5\text{ нм}$  ( $f_{z0} = 0.75$ ), 3 –  $R = 75\text{ нм}$  ( $f_{z0} = 0.9983$ ), 4 –  $R = 120\text{ нм}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ), 5 –  $R = 150\text{ нм}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ), 6 –  $R = 314\text{ нм}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ) ( $M_T = 100$ ,  $T = 200\text{K}$ ,  $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}\text{cm}^3/\text{c}$ ,  $e_n = 5.67\text{c}^{-1}$ )

Fig. 2. The dependence of value  $\ln(1 - f_z/f_{z0})$  on time, where  $f_z$  is fraction of filled traps at different times,  $f_{z0}$  is fraction of filled traps in stationary state: 1 –  $R = 15.7\text{ nm}$  ( $f_{z0} = 0.5$ ), 2 –  $R = 29.5\text{ nm}$  ( $f_{z0} = 0.75$ ), 3 –  $R = 75\text{ nm}$  ( $f_{z0} = 0.9983$ ), 4 –  $R = 120\text{ nm}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ), 5 –  $R = 150\text{ nm}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ), 6 –  $R = 314\text{ nm}$  ( $f_{z0} \approx 1$ ) ( $M_T = 100$ ,  $T = 200\text{K}$ ,  $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $e_n = 5.67\text{s}^{-1}$ )

При этом кинетика захвата становится неэкспоненциальной. Это связано с более медленным заполнением ловушек в ядре кластера (рис. 3). Соответственно, влияние кластера проявляется при при-

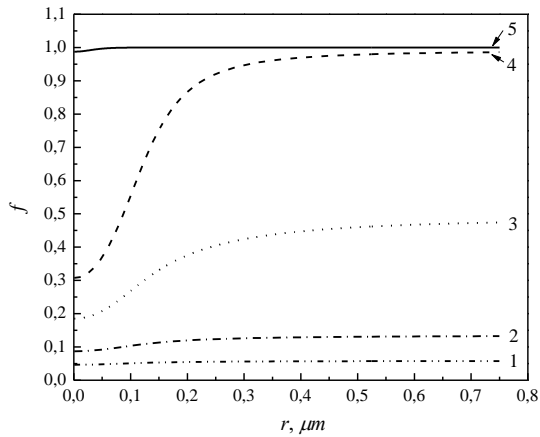


Рис. 3. Распределение доли заполненных ловушек в различные моменты времени: 1 –  $t = 1.32 \cdot 10^{-5}$  мс ( $f_{\Sigma} = 0.05$ ), 2 –  $t = 3.16 \cdot 10^{-5}$  мс ( $f_{\Sigma} = 0.1$ ), 3 –  $t = 1.43 \cdot 10^{-4}$  мс ( $f_{\Sigma} = 0.25$ ), 4 –  $t = 9.5 \cdot 10^{-4}$  мс ( $f_{\Sigma} = 0.5$ ), 5 – стационарное распределение ( $f_{\Sigma} = 0.9983$ ) ( $M_T = 100$ ,  $R = 75$  нм,  $T = 200$  К,  $N_D = 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $e_n = 5.67$  с $^{-1}$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}$  см $^3$ /с)

Fig. 3. Distribution of filled traps fraction at different times: 1 –  $t = 1.32 \cdot 10^{-5}$  ms ( $f_{\Sigma} = 0.05$ ), 2 –  $t = 3.16 \cdot 10^{-5}$  ms ( $f_{\Sigma} = 0.1$ ), 3 –  $t = 1.43 \cdot 10^{-4}$  ms ( $f_{\Sigma} = 0.25$ ), 4 –  $t = 9.5 \cdot 10^{-4}$  ms ( $f_{\Sigma} = 0.5$ ), 5 – stationary distribution ( $f_{\Sigma} = 0.9983$ ) ( $M_T = 100$ ,  $R = 75$  nm,  $T = 200$  K,  $N_D = 10^{14}$  cm $^{-3}$ ,  $e_n = 5.67$  s $^{-1}$ ,  $\varepsilon = 11.8$ ,  $C_n = 4.5 \cdot 10^{-8}$  cm $^3$ /s)

ближении к стационарному заполнению ловушек (на рисунке 2 пунктиром показана линия, соответствующая 90 % заполнению ловушек).

Для плотных кластеров время заполнения увеличивается на несколько порядков, и задача достижения стационарной концентрации становится проблематичной. Этот факт следует учитывать при исполь-

зовании в качестве метрики кластера его стационарную степень заполнения.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследования кинетики заполнения наиболее эффективны для «разреженных» кластеров.

## Закключение

Проведено численное моделирование кинетики заполнения ловушек, образующих сферический кластер. Результаты моделирования можно использовать для планирования и интерпретации экспериментальных данных емкостной спектроскопии.

## Библиографические ссылки/ References

1. Myers S. M., Cooper P. J., Wampler W. R. Model of defect reactions and the influence of clustering in pulse-neutron-irradiated Si. *Journal of Applied Physics* 2008; 104(4): 044507.
2. Fleming R.M., Seager C.H., Lang D.V., Cooper P.J., Bielejec E., Campbell J.M. Effects of clustering on the properties of defects in neutron irradiated silicon. *Journal of Applied Physics* 2007; 102(4): 043711.
3. Bruzzi M., Borch E., Baldini A. Using thermally stimulated currents to visualize defect clusters in neutron-irradiated silicon. *Journal of applied physics* 1992; 72(9): 4007-4013.
4. Monakhov E.V., Wong-Leung J., Kuznetsov A.Y., Jagadish C., Svensson B.G. Ion mass effect on vacancy-related deep levels in Si induced by ion implantation. *Physical Review B* 2002; 65(24): 245201.
5. Hallen A., Keskitalo N., Masszi F., Nagl V. Lifetime in proton irradiated silicon. *Journal of Applied Physics* 1996; 79(8): 3906-3914.

## ИМПУЛЬСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ШПИНЕЛИ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ОБЛУЧЕННОЙ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

М. Маматова<sup>1), 2)</sup>, В.А. Скуратов<sup>2)</sup>, А. Олейничак<sup>2), 3)</sup>, А.К. Даулетбекова<sup>1)</sup>,  
Ш.Г. Гиниятова<sup>1)</sup>, А.Т. Акылбеков<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
ул. Сатпаева 2, Нур-Султан, Казахстан,

*alma\_dauletbek@mail.ru, ginyat\_shol@mail.ru, akilbekov\_at@enu.kz*

<sup>2)</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,

Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия,  
*matatova@jinr.ru, skuratov@jinr.ru*

<sup>3)</sup>Химический факультет, Университет Николая Коперника,  
ул. Гагарина 7, г. Торунь, Польша, *aolejnic@jinr.ru*

Метод коррелированного по времени счета одиночных фотонов был использован для изучения кинетики фотолюминесценции монокристаллов алюмо-магниевого шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), облученной ионами Kr (100 МэВ), Ar (46 МэВ), Xe (148 МэВ) и Bi (710 МэВ). Люминесценция возбуждалась импульсным (~ 80 пс) лазерным излучением на длине волны 445 нм. Установлено, что спектральный состав фотолюминесценции радиационных дефектов, образованных в результате воздействия быстрых тяжелых ионов, представляет собой широкую неэлементарную полосу 500 - 750 нм с временами высвечивания 8 нс (500 нм), 8.9 нс (520 нм), 12 нс (620 нм) 13.7 нс (650 нм). Предполагается, что люминесценция может быть обусловлена излучательной рекомбинацией возбужденных состояний  $\text{F}^+$ - центров окраски и комплексами  $\text{F}^+$ - центр плюс примесь.

**Ключевые слова:**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; фотолюминесценция; TCSPC; центры окраски; тяжелые ионы высоких энергий.

## PULSED PHOTOLUMINESCENCE OF $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ SPINEL IRRADIATED WITH HIGH ENERGY HEAVY IONS

M. Mamatova<sup>1), 2)</sup>, V.A. Skuratov<sup>2)</sup>, A. Olejniczak<sup>2), 3)</sup>, A.K. Dauletbekova<sup>1)</sup>,  
S.G. Giniyatova<sup>1)</sup>, A.T. Akilbekov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., Nur-Sultan, Kazakhstan,  
*alma\_dauletbek@mail.ru, giniyat\_shol@mail.ru, akilbekov\_at@enu.kz*

<sup>2)</sup>Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research,  
6 Joliot-Curie Str., Dubna, Russia, *mamatova@jinr.ru, skuratov@jinr.ru, aolejnic@jinr.ru*

<sup>3)</sup>Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, 7 Gagarina Str., Torun, Poland

Kinetic of photoluminescence of Magnesium Aluminate spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) single crystals irradiated with high energy of Kr (100 MeV), Ar (46 MeV), Xe (148 MeV) and Bi (710 MeV) heavy ions in the fluence range from  $10^{10}$  to  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  have been studied using the TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) technique. The luminescence was excited by a pulsed (~ 80 ps) laser light at a wavelength of 445 nm. As was found, the luminescence spectra of intact spinel consist of a sharp emission peak at 1.8 eV attributed to  $\text{Cr}^{3+}$  impurity and a maximum at 2.35 eV ascribed to  $\text{Mn}^{2+}$  impurity. Photoluminescence spectra of samples, irradiated by swift heavy ions, have a broad non-elementary emission band in the spectral range at 500 – 750 nm, which indicating the radiation origin of the corresponding luminescence centers. Intensity of this band increases with the ion fluence, up to  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . It is assumed that luminescence can be caused by radiative recombination of excited states of  $\text{F}^+$ -color centers and  $\text{F}^+$ -color center plus impurity complexes. The emission decay times in this band for Xe ion irradiated spinel are ranged from 8 ns (500 nm) – to 13.7 ns (650 nm).

**Keywords:**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; radiation resistance; TCSPC; photoluminescence; high energy heavy ions; color centers; lifetime of excited state.

## Введение

Алюмо-магниева шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) является одним из самых перспективных материалов оптических компонентов ядерно-энергетических установок ввиду высокой радиационной стойкости, химической и термической стабильности (например, [1]). Так, аморфизация шпинели, облучаемой легкими и тяжелыми ионами низких энергий, не наблюдалась вплоть до дозы повреждений  $\sim 100$  смещений на атом [2, 3]. В тоже время, воздействие тяжелых ионов высоких энергий, начиная с порогового уровня удельных ионизационных потерь энергии 7,5 кэВ/нм, приводит к образованию латентных треков, в результате перекрытия которых происходит полная аморфизация облученного слоя кристаллов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и его распухание [4, 5]. Практически все известные из литературы данные по радиационным повреждениям, вызываемым высокоэнергетическими ионами, были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Однако микроскопия, даже высокоразрешающая, не дает информацию о точечных дефектах, концентрация и свойства которых определяют радиационно-стимулированное изменение оптических свойств, для чего требуется применение методов оптической спектроскопии. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики затухания люминесценции, возбуждаемой пикосекундным лазерным излучением, монокристаллов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , облученных высокоэнергетическими ионами аргона, криптона, ксенона и висмута.

## Эксперимент

Образцы алюмо-магниева шпинели облучались при комнатной температуре ионами висмута (710 МэВ), ксенона (148 МэВ), криптона (100 МэВ) и аргона (46 МэВ) в диапазоне флюенсов  $10^{10} - 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Облучение проводилось на ускорителях ИЦ-100 и У-400 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Для измерений спектров и кинетики фотолюминесценции был использован конфокальный микроскоп Integra Spectra, NT-MDT, дополненный оборудованием для коррелированного по времени счета одиночных фотонов. Люминесценция возбуждалась на длине волны 445 нм (2.75 эВ) импульсом с длительностью (FWHM)  $< 80$  пс. Кривые затухания в спектральном диапазоне 500 – 700 нм регистрировались с помощью системы на основе детектора PMA-175 и TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) модуля TimeHarp 260 с временным разрешением 300 пс. Благодаря конфокальному микроскопу, исследуемый приповерхностный слой облученного образца шпинели не превышал двух микрометров, что полностью исключает влияние необлученной части кристалла.

Анализ временных профилей люминесценции проводился методом скорости убывания «хвостовой» части экспоненциальной функции (Exponential tailfit model) с помощью программного пакета Easy Tau2. Для этого спад интенсивности фотолюминесценции во времени описывался как сумма экспонент с вычитанием фона:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} - B \text{kg}_{\text{dec}} \quad (1)$$

где  $\tau_i$  – время жизни,  $A_i$  – амплитудный коэффициент  $i$ -ой компоненты,  $B \text{kg}_{\text{dec}}$  – фон. Точность фитирования спектров оценивалась по статистическим критериям  $\chi^2$ .

## Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции исходного (чистого) и облученных ионами криптона до различных флюенсов кристаллов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , приведены на рис. 1 и 2, соответственно. В спектре чистой шпинели были зарегистрированы полосы люминесценции при 2.35 эВ и 1,8 эВ, обусловленные излучением неконтролируемых примесей атомов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , соответственно, что согласуется с работами [6, 7]. В работе [6] авторами показано, что в полосе

эмиссии  $\text{Cr}^{3+}$  регистрируется серия узких линий:  $R_1$  (685 нм),  $N_1$  (686 нм) и  $N_3$  (688 нм).

Из рис. 2 видно, что в результате облучения высокоэнергетическими ионами появляется широкая неэлементарная полоса излучения в диапазоне 1.7 – 2.5 эВ, свидетельствующая о радиационном происхождении соответствующих центров люминесценции. Интенсивность излучения растет до флюенса ионов криптона  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , затем начинает снижаться. При этом выход люминесценции примесей  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  полностью подавляется и становится незаметным на фоне люминесценции, обусловленной радиационными дефектами. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других типов высокоэнергетических ионов.

Известные к настоящему времени литературные данные не позволяют однозначно интерпретировать природу процессов, ответственных за люминесценцию в указанном выше интервале энергий фотонов. Наиболее близким по спектральному составу является излучение  $\text{F}^+$ -центров в полосе с максимумом 2,7 эВ, выход которого не зависит от энергии возбуждения [8]. Временной профиль люминесценции в этой полосе представляет сумму трех экспонент с временами затухания 3.5, 9.3 и 46.3 мкс [8]. Однако, время жизни возбужденных состояний центров фотолюминесценции шпинели, облученной ионами высоких энергий, находится в пределах от 8 до 13.7 нс (таблица 1), увеличиваясь со сдвигом в длинноволновую область. Пример кривых затухания люминесценции, возбуждаемой импульсным лазерным излучением, приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что времена высвечивания примесных центров люминесценции  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  находятся, как правило, в микро- или миллисекундном диапазоне [9]. По аналогии с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где возбуждение на длине волны 445 нм вызывает  $\text{F}_2^{2+}$ -центров (максимум полосы 540-550 нм), можно предположить, что и в случае шпинели фотолюми-

несценция обусловлена излучательным распадом возбужденных состояний агрегатных центров F-типа.

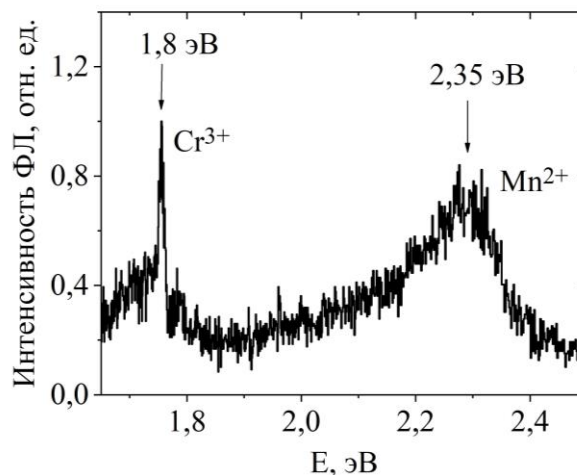


Рис. 1. Спектр нормированной на максимум интенсивности фотолюминесценции исходной (чистой) алюмо-магниевого шпинели при возбуждении в полосе 2,78 эВ (445 нм)

Fig. 1. Normalized (on maximum of intensity) photoluminescence spectrum of intact (pure) magnesium aluminate spinel at the 2.78 eV (445 nm) excitation band

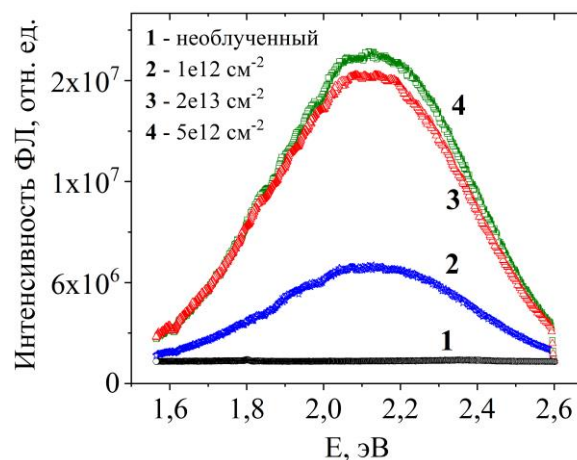


Рис. 2. Зависимость спектров фотолюминесценции алюмо-магниевого шпинели от флюенса ионов Kr (100 МэВ) в полосе излучения 1.7-2.5 эВ

Fig. 2. Dependence of the photoluminescence spectra of magnesium aluminate spinel on the fluence of Kr ions (100 MeV) in the emission band at 1.7-2.5 eV

## Закключение

Таким образом, установлено, что возбуждение на длине волны 445 нм монокристаллов алюмо-магниевого шпинели,



Таблица 1. Характеристики люминесценции  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$   
Table 1. Luminescence characteristics of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Энергия излучения, эВ	2.5	2.4	2.0	1.9
Время жизни возбужденных состояний, нс	8	8.9	12.3	13.7

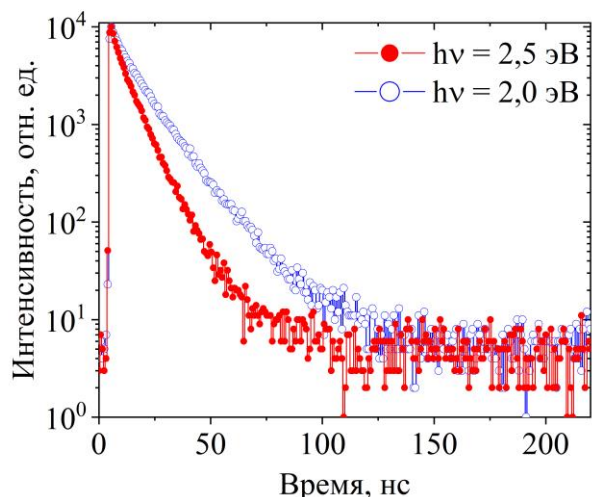


Рис. 3. Кривые затухания фотолюминесценции алюмо-магниевого шпинели, облученной ионами Хе с энергией 148 МэВ и флюенсом  $1.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$   
Fig. 3. Photoluminescence decay curves for magnesium aluminate spinel irradiated by 148 MeV Xe ions. Ion fluence is  $1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами, приводит к люминесценции в диапазоне 1.7-2.5 эВ с временами распада от 8 до 13.7 нс. Установление природы процессов, ответственных за люминесценцию, требует дальнейших исследований.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта ИРН (AP09259669) при поддержке

Министерства образования и науки Республики Казахстан.

### Библиографические ссылки/References

1. Garner F.A., Hollenberg G.W., Hoobs F.D., Ryan J.L., Li Z., Black C.A., Bradt R.C. Dimension stability, optical and elastic properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel irradiated in FFTF to very high exposures. *Journal of Nuclear Materials* 1994; 212-215 (B): 1087-1090.
2. Turos A., Matzke H., Drigo A., Sambo A., Falcone R. Radiation damage in spinel single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1996; 113(1-4): 261-265.
3. Zinkle S.J., Snead L.L. Influence of irradiation spectrum and implanted ions on the amorphization of ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1996; 116(1-4): 92-101.
4. Zinkle S.J., Skuratov V.A. Track formation and dislocation loop interaction in spinel irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1998; 141(1-4): 737-746.
5. Zinkle S.J., Matzke H., Skuratov V.A. Microstructure of swift heavy ion irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. *Microstructural Processes in Irradiated Materials, MRS Online Proceedings Library* 1999; 540: 299-304.
6. Phan T.L., Phan M.H., Yu S.Ch. A new band in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  natural spinel at room temperature. *Phys.Stat.Sol.* 2004; 241(2): 434-438.
7. Wood D.L. and Imbusch G.F. Optical Spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  Ions in Spinel. *The Journal of Chemical Physics* 1968; 48(11): 5255-5262.
8. Sawai S., Uchino T. Visible photoluminescence from  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel with cation disorder and oxygen vacancy. *Journal of Applied Physics* 2012; 112: 1-5.
9. Tomita A., Sato T., Tanaka K., Kawabe Yu., Shirai M., Tanaka K., Hanamura E. Luminescence channels of manganese-doped spinel. *Journal of Luminescence* 2004; 109: 19-24.

## О ПРИРОДЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩЕГО ДЕФЕКТА С УРОВНЕМ $E(-/+)=E_c-0.075$ эВ В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

И.Ф. Медведева<sup>1)</sup>, В. П. Маркевич<sup>2)</sup>, Е.А. Фадеева<sup>3)</sup>, Л.И. Мурин

<sup>1)</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
пр. Дзержинского 83, 220016 Минск, Беларусь, medvedeva@ifttp.bas-net.by

<sup>2)</sup>Университет Манчестера, Манчестер M60 1QD, Англия,  
v.markevich@manchester.ac.uk

<sup>3)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

Исследованы процессы образования и отжига метастабильного водородосодержащего радиационного дефекта с уровнем  $E(-/+)=E_c-0.075$  эВ ( $D_{0.075}$ ) в кристаллах Cz-Si<O> n-типа, подвергнутых облучению быстрыми электронами с  $E=3.5$  МэВ и отжигу в интервале температур 275-425 °С. Перед облучением кристаллы насыщались водородом путем высокотемпературной *in*-диффузии из газовой среды. Из анализа данных по кинетике накопления и исчезновения комплекса  $D_{0.075}$  установлены значения энергий активации его образования и отжига,  $E_{a-обр}=1.9 \pm 0.3$  эВ и  $E_{a-отж}=2.1 \pm 0.05$  эВ, соответственно. Полученные результаты позволяют утверждать о вхождении в состав комплекса  $D_{0.075}$  атома водорода и кислородосодержащего радиационного дефекта  $C_i-O_i$ .

**Ключевые слова:** кремний; насыщение водородом; облучение электронами; радиационные дефекты; энергия активации отжига.

## HYDROGEN-CONTAINING DEFECT WITH an $E(-/+)$ ENERGY LEVEL at $E_c-0.075$ eV in IRRADIATED SILICON

I.F. Medvedeva<sup>1)</sup>, V.P. Markevich<sup>2)</sup>, E.A. Fadzeeva<sup>3)</sup>, L.I. Murin

<sup>1)</sup>Belarusian State Medical University, 83 Dzerzhinski Ave., 220116 Minsk, Belarus,  
medvedeva@ifttp.bas-net.by

<sup>2)</sup>The University of Manchester, Manchester M60 1QD, United Kingdom

<sup>3)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,  
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

Formation and annihilation processes of a metastable hydrogen-containing radiation-induced complex with an  $E(-/+)$  energy level at  $E_c-0.075$  eV ( $D_{0.075}$ ) have been investigated in n-type Cz-Si<O> crystals, which were subjected to irradiation with 3.5 MeV electrons and heat-treatments in the temperature range 275-425 °C. Before irradiation the crystals were saturated with hydrogen by high-temperature *in*-diffusion from  $H_2$  gas ambient. From the analysis of data on kinetics of accumulation and annealing of the  $D_{0.075}$  complex the values of activation energies of the defect formation and annihilation processes have been determined as  $E_{a-form}=1.9 \pm 0.3$  eV and  $E_{a-ann}=2.1 \pm 0.05$  eV, respectively. It is argued that the  $D_{0.075}$  complex consists of a hydrogen atom and oxygen-containing radiation-induced defect,  $C_i-O_i$ .

**Keywords:** silicon; hydrogen saturation; electron irradiation; radiation defects; activation energy of annealing.

### Введение

Взаимодействие примесных атомов водорода с радиационными дефектами (РД) приводит к образованию электрически активных центров с уровнем  $E_c-0.075$  эВ ( $D_{0.075}$ ) [1]. В водородосодержащем облученном кремнии были обнаружены также мелкие донорные центры D1-D3 [2, 3], образование и отжиг которых происходит в температурном интервале 270-600°С.

Было установлено, что свойства комплекса D1 близки к свойствам метастабильного водородосодержащего центра  $D_{0.075}$ , образующегося при отжиге облученных кристаллов Si<O, H> [1]. Проведенные комплексные исследования  $D_{0.075}$  — центров [1, 4-6] показали, что они являются многозарядными дефектами с отрицательной корреляционной энергией ( $U < 0$ ), т.е. дефектами с инверсным расположени-

ем уровней [4, 5]. Положение уровня заполнения центра  $D_{0.075}$  определено из температурных зависимостей концентрации носителей заряда и равно  $E(-/+)=1/2[E(-/0)+E(0/+)] = E_C - 0,075$  эВ. Положение уровней  $E(-/0)$  и  $E(0/+)$  определено из DLTS и ИК-измерений как  $E_C - 0,11$  и  $E_C - 0,04$  эВ, соответственно. Полученные методами ЭПР и ИК - поглощения данные [6] позволили предположить, что в состав этого центра могут входить как атомы остаточных технологических примесей (C, O<sub>2</sub>, H), так и дефекты радиационного происхождения (РД).

Однако механизм образования и состав  $D_{0.075}$  - комплексов не были окончательно установлены. В данной работе изучено влияние концентрации вводимых радиационных дефектов при облучении быстрыми электронами на образование дефектов  $D_{0.075}$ , а также исследована кинетика их накопления и отжига.

### Материалы и методы исследования

Исследовались кристаллы n-Cz-Si ( $N_0 = (8.0-8.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_C = (2-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), насыщенные водородом при термообработке их в атмосфере водорода ( $p = \sim 1$  атм.) при  $T = 900-1000^\circ\text{C}$  (2 ч). Кристаллы Si облучались быстрыми электронами ( $E = 3.5 \text{ МэВ}$ ,  $I = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Изохронные 30-минутные отжики и изотермические при температурах, соответствующих стадиям образования и отжига дефекта (275-325 и 375-425 $^\circ\text{C}$ ), проводились на воздухе. Концентрации центров определялись из анализа спектров DLTS и температурных (77-400 К) зависимостей постоянной Холла.

### Результаты и их обсуждение

При отжиге образцов кремния, насыщенных водородом посредством высокотемпературной in-диффузии, но не подвергавшихся облучению электронами, образование дефекта  $D_{0.075}$  не наблюдалось [1]. Этот факт указывает на то, что наличие радиационных дефектов является необходимым условием образования ком-

плексов  $D_{0.075}$ . Для выяснения роли РД в формировании  $D_{0.075}$  проведено облучение водородосодержащих образцов Si различными дозами быстрых электронов.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации центров  $D_{0.075}$  от времени отжига для различных доз облучения.

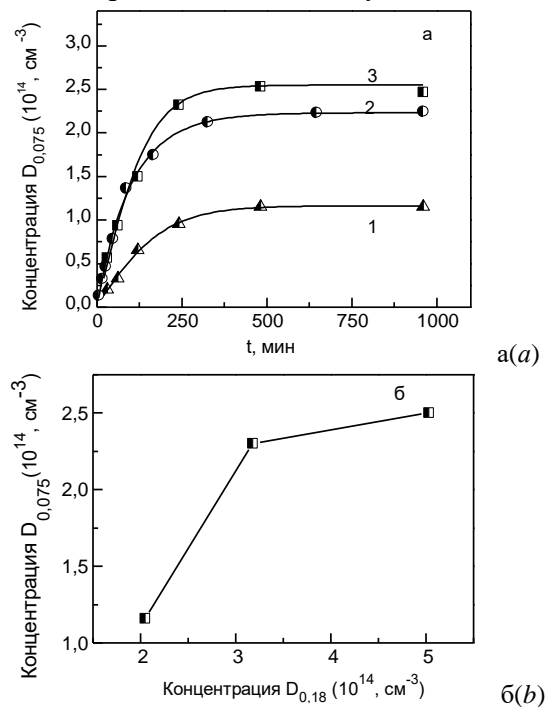


Рис. 1. Зависимость концентрации образующихся  $D_{0.075}$  при температуре отжига  $300^\circ\text{C}$  в образцах насыщенных водородом и облученных различными дозами быстрых электронов:  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - кривая 1;  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - 2;  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - 3, от времени отжига (а) и концентрации А-центров ( $D_{0.18}$ ) (б)

Как видно из рис. 1, при увеличении дозы облучения, сопровождающейся ростом концентрации РД, наблюдается рост концентрации комплексов  $D_{0.075}$ . Это факт указывает на вхождение в состав этих комплексов РД. Однако, следует отметить, что при дальнейшем увеличении дозы облучения, и, соответственно, концентрации РД, концентрация образующегося дефекта  $D_{0.075}$  увеличивается незначительно (рис. 1б), что может указывать на ограниченное количество водорода, вво-

димого в кристаллы кремния при высокотемпературных обработках.

Известно, что содержание водорода, вводимого в кристаллы кремния при температурах обработки 900-1000 °С, соответствует его растворимости, которая изменяется с температурой как:  $N_s = 9.1 \cdot 10^{21} \exp[-1.80(\text{эВ})/kT] \text{ см}^{-3}$ . И как отмечалось ранее [5], при отжиге облученных образцов Si, предварительно обработанных в водородосодержащей среде, в образцах, обработанных при более высоких температурах, наблюдалось увеличение концентрации  $D_{0.075}$ , что указывало на включение в его состав атомов водорода.

Таким образом, формирование  $D_{0.075}$  существенно зависит как от содержания водорода, так и от концентрации РД. Для получения дополнительной информации о механизме образования данного комплекса нами были исследованы кинетики его образования и отжига.

На рис. 2 приведены изменения концентрации водородосодержащего центра в процессе изотермических отжигов. Как видно из рисунка, характер приведенных зависимостей одинаков для всех температур отжига – с ростом времени отжига наблюдается увеличение концентрации  $D_{0.075}$  центра с последующим выходом на плато. Значение максимальной концентрации  $D_{0.075}$  при всех температурах отжига примерно одинаково и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что сравнимо с концентрацией доминирующих после облучения А-центров. Времена достижения максимальных значений концентрации центра заметно отличаются для различных температур отжига. Анализ кинетики накопления  $D_{0.075}$  (рис. 2) показал, что экспериментально полученные зависимости его концентрации от времени (t) отжига не описывались как простыми моноэкспоненциальными зависимостями, так и уравнениями кинетических реакций второго порядка. В связи с этим были рассмотрены возможные механизмы образования этого центра.

Как уже отмечалось выше, вероятнее

всего, центр  $D_{0.075}$  образуется в результате взаимодействия водородосодержащих дефектов с дефектами радиационного происхождения. Скорость образования центра может быть представлена, как

$$\frac{dN_{D_{0.075}}}{dt} = kN_{RD}N_H, \quad (1)$$

где  $N_{D_{0.075}}^0$  – концентрация образующихся дефектов, k – постоянная скорости образования  $D_{0.075}$ ,  $N_{RD}$  и  $N_H$  – концентрации РД и водорода, соответственно.

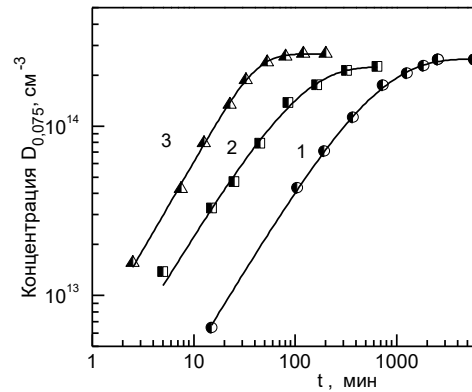


Рис. 2. Кинетика образования  $D_{0.075}$ -центров при различных температурах отжига: 280°C - 1; 300°C - 2; 325°C - 3

Fig. 2. Kinetics of  $D_{0.075}$ -centers formation at different annealing temperatures: 280°C - 1; 300°C - 2; 325°C - 3.

Если величины  $N_H$  и  $N_{RD}$  изменяются в процессе отжига только в результате их ухода на образование центра, т.е.

$$\begin{aligned} N_{RD}(t) &= N_{RD}^0(t) - N_{D_{0.075}}(t), \\ N_H(t) &= N_H^0(t) - N_{D_{0.075}}(t), \end{aligned} \quad (2)$$

то решение уравнения (2) при  $N_H^0 \neq N_{RD}^0$  имеет вид:

$$N_{D_{0.075}} = \frac{N_H^0}{\left(1 + \left(\frac{(1 - N_H^0/N_{RD}^0)}{\exp[(N_{RD}^0 - N_H^0)kt] - 1}\right)\right)} \quad (3)$$

В случае же  $N_H^0 = N_{RD}^0$  получим решение уравнения (1), соответствующее бимолекулярным реакциям.

Расчетные зависимости концентрации  $D_{0.075}$ , полученные по формуле (3) посредством обработки методом наименьших квадратов для случая  $N_H^0 \neq N_{RD}^0$  приведе-

ны на рис. 2 сплошными линиями.

Анализ приведенных на рисунке данных наглядно показывает, что теоретически рассчитанные зависимости, с учетом вышеуказанных допущений по характеру взаимодействия РД и Н, достаточно хорошо описывают экспериментально полученные зависимости (точки соответствуют данным эксперимента). Однако, удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями могло быть достигнуто при нескольких различающихся значениях подгоночных параметров ( $N^0_{\text{H}}/N^0_{\text{РД}}$ ,  $k$ ), что, по-видимому, связано с недостаточной точностью определения значений концентрации  $D_{0.075}$  – комплексов на эксперименте. Полученное значение энергии активации образования ( $E_a$ ) исследуемого центра составляет величину  $E_a = 1.9 \pm 0.3$  эВ (см. рис. 3). В работе [7] для образцов Si, облученных большими дозами электронов ( $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ) значение  $E_a$  образования  $D_{0.075}$  было определено как 1.8 эВ. Провести исследования кристаллов, облученных большими дозами электронов в нашем случае не представлялось возможным, т.к. электрические измерения не позволяют точно определять концентрацию дефектов в компенсированном Si.

С целью выяснения механизма отжига  $D_{0.075}$  были проведены изотермические отжики. На рис. 4 приведены зависимости неотожженной доли центров  $D_{0.075}$  от времени отжига при  $T = 375, 390$  и  $405^\circ\text{C}$ . Зависимости имеют линейный характер и хорошо описываются уравнением первого порядка, т.е. концентрация центра уменьшается по закону

$$N_{D_{0.075}} = N_{D_{0.075}}^0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

$\tau$  – постоянная отжига,  $N_{D_{0.075}}^0$  – концентрация дефектов  $D_{0.075}$  до отжига.

Зависимость  $\tau$  от температуры отжига приведена на рисунке 4 и может быть описана, как:

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $\nu$  – частотный фактор,  $E_a$  – энергия активации отжига. Расчет показывает, что  $\Delta$

$$E = 2.1 \pm 0.05 \text{ эВ, а } \nu = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

На основании полученных данных предполагается, что процесс отжига исследуемого центра является более простым, чем процесс образования, и, по-видимому, его можно представить как «развал» комплекса на составные элементы или миграцию на сток с большой концентрацией.

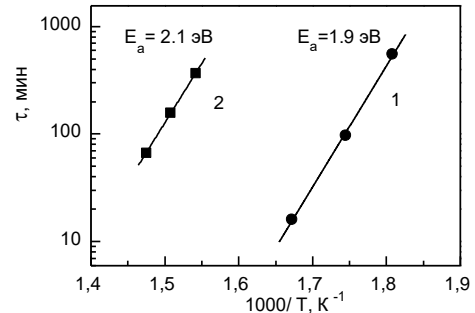


Рис. 3. Зависимость постоянной времени накопления (1) и отжига (2)  $D_{0.075}$  от температуры  
Fig. 3. Dependence of the time constant of accumulation (1) and annealing (2)  $D_{0.075}$  on temperature

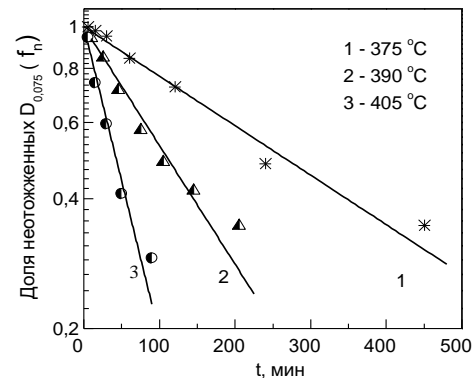


Рис. 4. Зависимость доли неотожженных  $D_{0.075}$  при различных температурах от времени отжига  
Fig. 4. Dependence of the fraction of unannealed  $D_{0.075}$  at different temperatures on the annealing time

Учитывая установленную зависимость концентрации дефекта  $D_{0.075}$  от концентрации РД и водорода, можно предположить, что это дефект, включает один из основных радиационных дефектов и один или два атома водорода.

Об образовании  $D_{0.075}$ -дефектов на основе РД, включающих атомы кислорода, свидетельствуют следующие результаты: во - первых, не обнаружено образования  $D_{0.075}$  дефектов - при отжиге облученных кристаллов Si<H>, полученных методом зонной плавки; во - вторых, дефект не



наблюдался в необлученных кристаллах  $\text{Si}\langle\text{O}, \text{H}\rangle$ , прошедших изохронный отжиг при  $T = 100\text{--}425^\circ\text{C}$ ; в - третьих, максимальная концентрация  $D_{0.075}$  в исследованных кристаллах в несколько раз превышала концентрацию дивакансий ( $V_2$ ) и была сравнима с концентрацией доминирующих после облучения А-центров или комплексов включающих междоузельные атомы кислорода и углерода,  $\text{C}_i\text{-O}_i$  ( $N_{D_{0.075}} \cong 80\text{--}90\% N_A$ , в то время как  $N_{V_2} \leq 20\% N_A$ ).

Заключение о том, что  $D_{0.075}$  -центр является комплексом V-O-H было сделано ранее в работе [3]. Однако, согласно данным [8, 9], такая интерпретация природы  $D_{0.075}$ -центров вызывает сомнения, так как комплекс V-O-H является однозарядным глубоким акцептором. Комплексы V-O-H<sub>2</sub> и V-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> не проявляют электрической активности [10]. Таким образом, характеристики водородосодержащих комплексов на основе А-центра (V-O-H, V-O-H<sub>2</sub>, V-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) не соответствуют таковым  $D_{0.075}$  -центра.

В кристаллах  $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$ , облученных электронами при комнатной температуре, наряду с А-центрами образуются также комплексы  $\text{C}_i\text{O}_i$ . Эти центры имеют донорный уровень у  $E_v + 0.35$  эВ и по электрическим измерениям в n-Si не проявляются. Однако, при начальных дозах облучения Cz-Si этот центр вводится с такой же эффективностью, как и А-центр [11]. Поскольку максимально достижимая концентрация дефекта  $D_{0.075}$  близка к концентрации основных кислородосодержащих РД, т.е. комплексов V-O и  $\text{C}_i\text{-O}_i$ , то можно заключить, что в состав  $D_{0.075}$  входят водород и комплекс  $\text{C}_i\text{-O}_i$ .

При исследовании свойств дефекта D1 [12], на основании теоретических расчетов электронных характеристик комплексов, образованных добавлением как одного, так и двух атомов водорода ( $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  и  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}_2$ ), установлено, что комплекс  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  является бистабильным с мелким донорным и глубоким акцепторным уровнями, а комплекс  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}_2$  - электрически неактив-

ным. Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что свойства дефектов  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  (D1) и  $D_{0.075}$  очень похожи.

Образование дефекта D1, наблюдаемого после отжига при  $400^\circ\text{C}$  облученного  $\text{Si}\langle\text{O}, \text{H}\rangle$ , гидрированного химическим травлением при комнатной температуре и идентифицированного, как  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  [13], также может быть подтверждением предлагаемого нами состава дефекта  $D_{0.075}$ .

### Заклучение

В данной работе установлена зависимость эффективности образования водородосодержащего метастабильного центра  $D_{0.075}$  от концентрации радиационных дефектов. Изучена кинетика накопления и отжига комплекса и показано, что процесс формирования дефекта  $D_{0.075}$  носит сложный характер. Значения энергий активации накопления и отжига определены, как  $1.9 + 0.3$  эВ и  $2.1 + 0.05$  эВ, соответственно. Сделано заключение, что в состав исследуемого центра входят водород и кислородосодержащий радиационный дефект  $\text{C}_i\text{-O}_i$ .

### Библиографические ссылки/ References

1. Korschunov F.P., Markevich V.P., Medvedeva I.F., Murin L.I. Electrically active hydrogen-related defects in irradiated n-Si. *Doklady ak. Nauk Belarus* 1994; 38: 35-39.
2. Markevich V.P., Suezawa M., et al. Radiation-induced shallow donors in Czochralski-grown silicon crystals saturated with hydrogen. *J. Appl. Phys.* 1994; 76: 7347-7350.
3. Hatakeyama H., Suezawa M. Hydrogen-oxygen-vacancy complexes in Czochralski-grown silicon crystal. *J. Appl. Phys.* 1997; 82: 4945-4951.
4. Markevich V.P., Mchedlidze T., Murin L.I. A hydrogen related center with negative-U properties in silicon. *Semiconductors* 1996; 30: 1186-1191.
5. Markevich V.P., Medvedeva I.F., Murin L.I. Effect of hydrogen on oxygen-related defect reactions in silicon at elevated temperatures. In *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, edited by R. Jones (Kluwer, Dordrecht 1996), NATO ASI Series, 3. High Technology, 17: 103-122.
6. Markevich V.P., Mchedlidze T., Murin L.I., Suezawa M. EPR study hydrogen-related radiation-induced shallow donors in silicon. *Phys. Status Solidi B* 1998; 210: 545-549.
7. Hatakeyama H., Suezawa M., Markevich V.P.,

- Sumino K. Oxygen-related defects in silicon. *Mater. Sci. Forum.* 1995; 196-201: 939-945.
8. Tokuda Y., Seki T. Interaction of hydrogen with the vacancy-oxygen pair produced in n-type silicon by electron irradiation. *Semicond. Sci. Technol.* 2000; 15(2): 126-129.
9. Johannesen P., Nielsen B., Byberg J.R. Identification of the oxygen-vacancy defect containing a single hydrogen atom in crys. Silicon. *Phys. Rev. B* 2000; 61: 4659-4666.
10. Markevich V.P., Murin L.I. et. al. Local vibrational mode bands of V-O-H complexes in silicon. *Physica B* 1999; 273-274: 300-304.
11. Murin L.I. On the electrical of the Ci-Oi complex in silicon. *Phys. Status Solidi A.* 1987; 101(2). K107-K110.
12. Coutinho J., Jones R. et. al. Interstitial carbon-oxygen center and hydrogen related shallow thermal donors in Si. *Phys. Rev. B* 2002; 65: 014109 - 1-11.
13. Yarykin N, Weber J. Formation of the D1-center in irradiated silicon by room-temperature hydrogenation. *Physica B* 2003; 340-342: 701-704.



## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИПОЛЯРНЫХ СТРУКТУР

С.А. Мискевич<sup>1)</sup>, А.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, В.Н. Ювченко<sup>1)</sup>, Г.М. Заяц<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, sergei.miskevich@inbox.ru

<sup>2)</sup>Институт математики НАН Беларуси,  
ул. Сурганова 11, Минск, Беларусь, zayats@bas-net.by

В настоящей работе представлена физико-математическая модель работы биполярных транзисторных структур на кремнии при воздействии на них потоками высокоэнергетических радиационных частиц и электромагнитным излучением. Модель основана на численном решении уравнения непрерывности для неравновесных носителей заряда в рабочих областях прибора. Показан расчёт радиационных коэффициентов изменения времени жизни неосновных носителей заряда при облучении. Приведены результаты моделирования радиационных изменений рабочих характеристик транзистора на примере выходных ВАХ и зависимости коэффициента усиления от поглощённой дозы. Сделано сравнение приборов различного типа и режимов их работы касательно стойкости к радиационному воздействию.

**Ключевые слова:** биполярный транзистор; ионизирующее излучение; моделирование; время жизни; неравновесные носители заряда.

## SIMULATION OF RADIATION-INDUCED CHANGES OF OPERATING CHARACTERISTICS OF BIPOLAR STRUCTURES

Sergei Miskiewicz<sup>1)</sup>, Alexander Komarov<sup>1)</sup>, Fadei Komarov<sup>1)</sup>,  
Vera Yuvchenko<sup>1)</sup>, Galina Zayats<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, sergei.miskevich@inbox.ru

<sup>2)</sup>Institute of mathematics of NAS of Belarus, 11 Surganov Str., zayats@bas-net.by

This work presents the model of the Si-BJT's operating in radiation environment. It is based on numerical solution on the continuity equation of the nonequilibrium charge carriers in the device work areas. Calculation of the radiation factors of the radiation-induced changes of nonequilibrium charge carrier lifetime is shown. The simulation results concerning the BJT output characteristics and current gain dose dependence are presented. Radiation hardness of the various types and operating modes of BJT's was compared.

**Keywords:** bipolar junction transistor; ionizing radiation; simulation; lifetime; nonequilibrium charge carriers.

### Введение

В настоящее время приборы полупроводниковой электроники широко применяются во многих сферах жизни человека и промышленности. Однако высокая чувствительность полупроводников к воздействию радиационного облучения препятствует их использованию в аппаратуре орбитальных станций, атомной энергетике, объектах военного и двойного назначения и т.п.

В связи с этим, разработка методов повышения радиационной стойкости полупроводниковых приборов остаётся акту-

альной задачей для предприятий электронной промышленности. На первый план здесь выходит математическое моделирование для прогнозирования работы прибора в требуемых условиях. Оно позволит на основании полученных результатов внести необходимые корректировки в технологический процесс ещё на этапе проектирования.

Таким образом, цель настоящей работы – создать программный комплекс, позволяющий на основании заданных входных данных по топологии сделать расчёт изменений рабочих характеристик

биполярных транзисторов (БТ) в требуемых условиях эксплуатации.

Объектом исследования являлись интегральные БТ на кремнии  $p-n-p$  и  $n-p-n$  типов проводимости, работающие в режиме усиления низкочастотных сигналов. Результаты экспериментальных исследований радиационных изменений их рабочих характеристик предоставлены НТИЦ «Беломикросистемы» ОАО «Интеграл».

### Физико-математическая модель

Модель для расчета радиационных изменений рабочих характеристик БТ основана на том, что основной вклад в этот процесс вносит дефектообразование и, как следствие, сокращение времени жизни неравновесных носителей в рабочих областях заряда ввиду их рекомбинации на радиационных дефектах кристаллической решетки полупроводника. Ионизационными эффектами при воздействии излучения на полупроводниковый материал, как правило, пренебрегают [1].

Время жизни неравновесных носителей заряда входит в уравнение непрерывности, задающее их пространственно-временное распределение по рабочей области. В случае БТ  $n-p-n$  типа оно имеет вид:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = -\frac{\Delta n(x)}{\tau_n(x)} + D_n(x) \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \mu_n E(x) \frac{\partial n(x)}{\partial x} - n(x) \mu_n \frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (1)$$

Здесь  $n$  – концентрация неравновесных электронов,  $\Delta n$  – разница между концентрацией равновесных и неравновесных электронов,  $\tau_n$  – время жизни неравновесных электронов,  $D_n$  – коэффициент диффузии,  $\mu_n$  – подвижность,  $E$  – напряженность встроенного электрического поля, обусловленного неравномерным легированием рабочей области БТ.

Граничные условия для уравнения (1): на эмиттерном переходе:

$$n(0) = n_p(0) e^{\frac{qU}{kT}}, \quad (2)$$

на коллекторном:

$$n(W_A) = 0, \quad (3)$$

где  $W_A$  – ширина активной базы,  $q$  – заряд электрона,  $U$  – напряжение на эмиттерном переходе,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от поглощенной дозы излучения задается формулой [2]:

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (4)$$

где  $\tau_0$  – время жизни до облучения,  $\tau_\Phi$  – после облучения,  $\Phi$  – поглощенная доза,  $k_\tau$  – радиационный коэффициент изменения времени жизни. Данный коэффициент зависит от энергии и типа частиц, уровня инжекции и других факторов и определяется экспериментально.

В случае облучения нейтронами со средней энергией 1.4 МэВ данный коэффициент имеет вид [1]:

$$\frac{1}{k_\tau} = 2,5 \cdot 10^5 + 5,55 \cdot 10^6 \left( \frac{p}{n} \right)^{0,395} \quad (\text{ней-} \quad (5)$$

тронов·с/см<sup>2</sup>), что при той же степени легирования и инжекции в несколько раз ниже, чем в случае  $p-n-p$  биполярного транзистора [1-2].

Для случая облучения гамма-квантами коэффициент  $k_\tau$  приходилось выводить на основании экспериментальных данных.

Модель также учитывает эффект Эрли – модуляцию ширины активной базы БТ при отрицательном смещении на коллекторном переходе [3].

Решение уравнения (1) с учетом (2) и (3) в базовой области БТ представляет собой распределение неравновесных носителей по базе и определяет уровень рекомбинационных потерь. На основе данного распределения получаем плотности токов через переходы БТ: через эмиттерный:

$$j_{ne} = q D_n \frac{dn(0)}{dx}, \quad (6)$$

через коллекторный:

$$j_{nc} = q D_n \frac{dn(W_A)}{dx} \quad (7)$$

Интегрируя (5) и (6) по площади переходов, получаем значения токов эмиттера и коллектора. Ток базы является разностью между ними. Коэффициент усиления в случае схемы с общим эмиттером - отношение тока коллектора к току базы.

Численное решение уравнения (1) получаем методом прогонки [4] с учётом (4) и (5) после конечно-разностной аппроксимации на сетке.

## Результаты

Была разработана управляющая программа для ввода исходных данных, запуска расчётных модулей и вывода результатов моделирования на экран в графическом виде. На рисунке 1 показано главное окно данной программы.

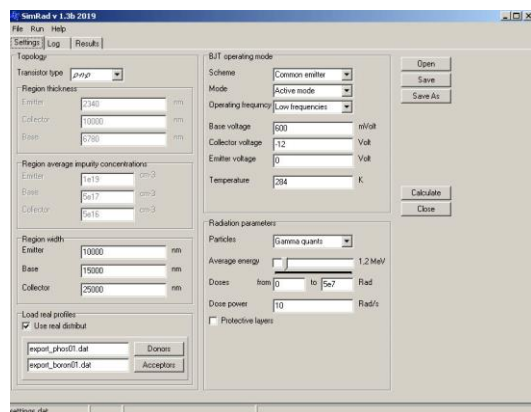


Рис. 1. Главное окно управляющей программы  
Fig. 1. Main window of control program

На рисунке 2 показано окно для вывода результатов моделирования на примере выходных характеристик БТ для 3 заданных значений напряжений на базе.

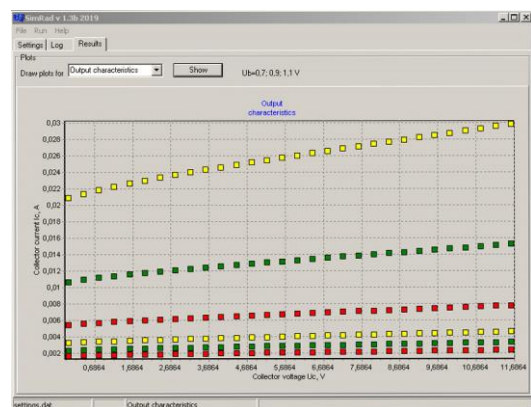


Рис. 2. Окно вывода результатов расчета  
Fig. 2. Window showing the simulation results

В работах [2, 3, 5] нами проводилось моделирование радиационных изменений рабочих характеристик  $p-n-p$  БТ. В случае прибора  $n-p-n$  типа результаты расчёта зависимости коэффициента усиления транзисторов от дозы нейтронов со средней энергией 1.4 МэВ представлены на рис. 3. При моделировании режимы работы транзисторов разных типов из-за различия их характеристик выбирались такими, чтобы начальные коэффициенты усиления обоих приборов были равны (рис. 3а).

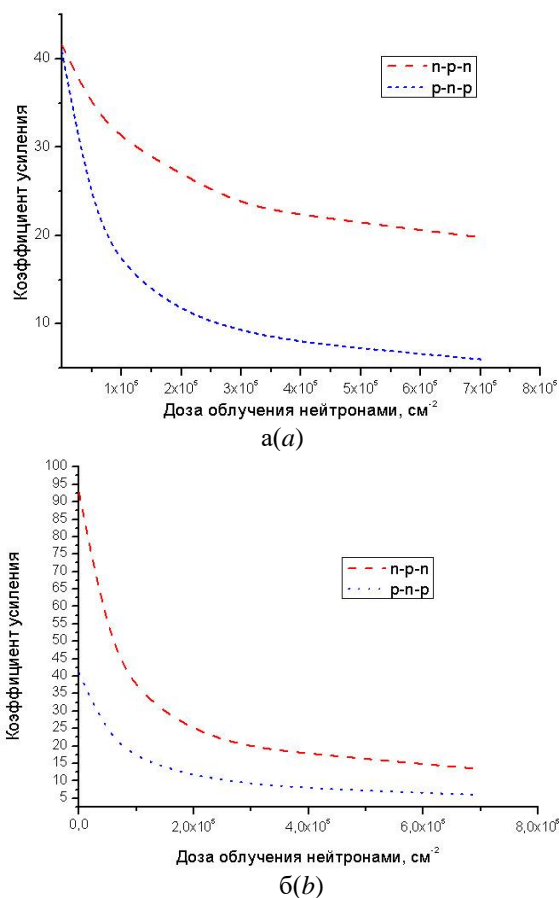


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления от дозы нейтронов  
Fig. 3. Dependence of current gain on neutron dose

Согласно рис. 3а, у  $n-p-n$  транзистора при равных начальных значениях скорость падения коэффициента усиления при наборе дозы существенно ниже, чем у  $p-n-p$ . Однако при одинаковых режимах работы (ток базы обоих транзисторов поддерживался равным 10 мкА), как видно из рис. 3б, относительное падение ко-

эфициента усиления примерно равно.

### Заключение

Сравнение результатов моделирования радиационной стойкости разных типов биполярных транзисторов показывает, что при облучении у приборов обоих типов наблюдается значительное падение коэффициента усиления. Вид зависимости коэффициента усиления от поглощённой дозы аналогичен, поскольку для описания радиационной деградации использовалась одна и та же модель, но с иными значениями коэффициента диффузии, подвижности, коэффициента радиационного изменения времени жизни.

Однако для корректного моделирования и сравнения радиационной стойкости биполярных транзисторов различного типа необходимо наличие большего объема данных натурных испытаний. В последующих работах будут моделироваться влияние гамма-квантов и электронов на  $n$ - $p$ - $n$ , применяться двумерное приближение и рассматриваться рекомбинационные процессы в эмиттере и на поверхности прибора.

### Библиографические ссылки

1. Вологдин Э.Н., Лысенко А.П. Радиационная стойкость биполярных транзисторов. М.; 2000. 101 с.
2. Miskiewicz S.A., Komarov A.F., Komarov F.F., Zayats G.M., Soroka S.A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain. *Acta Physica Polonica* 2017; 132 (2): 288-290.
3. Мискевич С.А., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Ювченко В.Н., Заяц Г.М., Цивако А.А., Божаткин В.А. Влияние ионизирующего излучения на характеристики полупроводниковых приборов: моделирование и эксперимент. В кн.: Труды XXIV Международной научной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-

2019). (19-23 августа 2019 года), г. Москва; 2019. (3). С. 97-100.

4. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука; 1989.
5. Мискевич С.А., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Заяц Г.М., Ювченко В.Н., Ластовский С.Б., Богатырёв Ю.В. Моделирование радиационной стойкости биполярных транзисторных структур на кремнии. В кн.: Материалы VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твёрдого тела». (24-28 сентября 2018 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2018. С. 208-210.

### References

1. Vologdin E.N., Lysienko A.P. Radiacionnaja stojkost bipoliarnych tranzistorov. [Radiation hardness of BJT]. Moscow; 2000. 101 p. (In Russian).
2. Miskiewicz S.A., Komarov A.F., Komarov F.F., Zayats G.M., Soroka S.A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain. *Acta Physica Polonica* 2017; 132 (2): 288-290.
3. Miskiewicz S.A., Komarov F.F., Komarov A.F., Yuvchenko V.N., Zayats G.M., Tsivako A.A., Bozhatkin V.A. Vlijaniye ionizirujushchego izlucheniya na charakteristiki poluprovodnikovych priborov: modelirovaniye i eksperiment. [Impact of ionizing radiation on the characteristics of the semiconductor devices]. In book: Proceedings of XXIV International scientific conference «Vzaimodejstviye ionov s poverchnostju» [Ion-surface interaction]. (August 19-23, 2019), Moscow; 2019. (3). P. 97-100. (In Russian).
4. Samarskij A.A. Teorija raznostnykh schem. [Theory of difference schemes]. Moscow: Science; 1989. (In Russian).
5. Miskiewicz S.A., Komarov F.F., Komarov A.F., Zayats G.M., Yuvchenko V.N., Lastovskij S.B., Bogatyriov Yu.V. Modelirovaniye radiacionnoj stojkosti bipoliarnych tranzistornykh struktur na kremnii. [Simulation of radiation hardness of silicon bipolar transistor structures]. In book: Proceedings of VIII International scientific conference «Aktualnyye problemy fiziki tvordogo tela». [«Actual problems of solid-state physics»]. (September 24-28, 2018), Minsk. Minsk: Izdatelskij centr BGU [BSU Publishing center]; 2018. P. 208-210. (In Russian).

## ЛАТЕНТНЫЕ ТРЕКИ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $Y_4Al_2O_9$

А.К. Мутали<sup>1), 2), 3)</sup>, А.Д. Ибраева<sup>2), 3)</sup>, В.А. Скуратов<sup>3)</sup>, А.С. Сохацкий<sup>3)</sup>, Е. Корнеева<sup>3)</sup>,  
Р.А. Рымжанов<sup>2), 3)</sup>, А. Янсе ван Вуурен<sup>4)</sup>, Ж.Г. О'Коннелл<sup>4)</sup>, М.В. Здоровец<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
010000 Нур-Султан, Казахстан, mutali@jinr.ru

<sup>2)</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики, 010008 Нур-Султан, Казахстан,  
a.d.ibrayeva@gmail.com, rymzhanov@jinr.ru, mzdorovets@gmail.com

<sup>3)</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных  
исследований, 141980 Дубна, Россия, skuratov@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, ekorneeva@jinr.ru

<sup>4)</sup>Центр ВР ПЭМ, Университет Нельсона Манделы, Порт Элизабет, Южная Африка,  
arnojvv@gmail.com, jacques.oconnell@gmail.com

В работе представлены результаты исследования структурных изменений алюмоиттриевого оксида  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), облученного в режиме одиночных треков ионами Bi и Xe в широком диапазоне удельных ионизационных потерь энергии, полученные с помощью просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (С/ПЭМ). Установлено, что результатом воздействия высокоэнергетических тяжелых ионов является образование аморфных латентных треков, диаметр которых увеличивается с ростом потерь энергии на электронное торможение. На основе анализа зависимости размера треков от уровня ионизационных потерь энергии определено пороговое значение для образования треков в нанокристаллическом YAM, составляющее  $S_{et} \sim 7-8$  кэВ/нм.

**Ключевые слова:**  $Y_4Al_2O_9$ ; YAM; ПЭМ; быстрые тяжелые ионы; латентные треки; нанокристаллический.

## SWIFT HEAVY ION IRRADIATION INDUCED LATENT TRACKS IN NANOCRYSTALLINE $Y_4Al_2O_9$

A.K. Mutali<sup>1), 2), 3)</sup>, A.D. Ibrayeva<sup>2), 3)</sup>, V.A. Skuratov<sup>3)</sup>, A.S. Sohatsky<sup>3)</sup>, E. Korneeva<sup>3)</sup>,  
R.A. Rymzhanov<sup>2), 3)</sup>, A. Janse van Vuuren<sup>4)</sup>, J.H. O'Connell<sup>4)</sup>, M.V. Zdorovets<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan, mutali@jinr.ru

<sup>2)</sup>Astana branch of the Institute of Nuclear Physics, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan,  
a.d.ibrayeva@gmail.com, rymzhanov@jinr.ru, mzdorovets@gmail.com

<sup>3)</sup>G.N. Flerov Laboratory of Nuclear Reactions of Joint Institute for Nuclear Research,  
141980 Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, ekorneeva@jinr.ru

<sup>4)</sup>Centre for HRTEM, Nelson Mandela Metropolitan University, 77000 Port Elizabeth,  
South Africa, arnojvv@gmail.com, jacques.oconnell@gmail.com

This work is aimed to study the swift heavy ion induced structural changes in nanostructured monoclinic yttrium aluminum oxide  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) using high-resolution scanning/transmission electron microscopy (S/TEM). YAM with monoclinic crystallographic structure and space group  $P2_1/c$  (No. 14) is one of three crystalline phases in the Y-Al-O system and has a unique combination of high melting point (2020 °C), low density (4.44 g/cm<sup>3</sup>), low high-temperature thermal conductivity (the minimum thermal conductivity is 1.13 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) and relative low Young's modulus (191 GPa), which endure it as a candidate material for an inert matrix fuel hosts. YAM samples were irradiated with Bi and Xe ions having energies ranging from 156 to 714 MeV and electronic stopping powers - from 5 to 35 keV/nm at the IC-100 and U-400 FLNR JINR cyclotrons and the DC-60 cyclotron at the IRC INP. The ion fluence corresponding to the "individual tracks" regime was  $5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. S/TEM structural examinations showed that swift heavy ion induced latent tracks in YAM particles are continuous and amorphous. Ion track sizes larger than expected at the smallest energy loss for Xe ions and smaller track diameters at the highest energy loss for Bi ions are associated with the so-called "velocity effect". It is suggested that the complexity of the crystal structure plays a significant role in formation of ion tracks in this material. The threshold value of electron stopping power for track formation in nanocrystalline YAM was found to be equal  $S_{et} \sim 7-8$  keV/nm.

**Keywords:**  $Y_4Al_2O_9$ ; YAM; TEM; swift heavy ions; latent tracks; nanocrystals; radiation defects.

## Введение

В последние годы, радиационная стойкость соединений Y-Al-O привлекает значительное внимание. В частности, это связано с тем, что эти материалы входят в состав наночастиц в некоторых дисперсно-упрочненных оксидами сплавах. Стабильность таких частиц к различным видам излучения, включая ионы высоких энергий, имеет большое практическое значение. Для данного вида радиационного воздействия характерно образование специфических радиационных повреждений - латентных треков, которые представляют собой протяженные разупорядоченные области вдоль ионной траектории с поперечным размером в несколько нанометров, способные существенным образом повлиять на характеристики материала и, следовательно, на условия его практического применения.

Алюмоиттриевый оксид  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) с моноклинной кристаллической структурой и пространственной группой  $P2_1/c$  (№14) является одной из трех кристаллических фаз в системе Y-Al-O [1, 2]. Другие фазы в системе: иттриево-алюминиевый перовскит  $YAlO_3$  (YAP) существует в кубической форме со структурой граната [3], и иттриево-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) имеет ромбическую структуру искаженного перовскита [4].

$Y_4Al_2O_9$  (YAM) по сравнению с YAG и YAP имеет более высокую температуру плавления, 2020°C против 1940°C и 1950°C соответственно [5-9] и меньшую плотность (4.44 г/см<sup>3</sup>). Также он характеризуется достаточно низкой теплопроводностью (1.13 В·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), достаточно хорошими механическими свойствами (константа Юнга 191 ГПа) [10]. В настоящее время практически нет данных о радиационно-стимулированных изменениях в YAM. Так, воздействие тяжелых ионов высоких энергий на структуру наночастиц YAM ранее не исследовалось, в отличие от кристаллов YAG и YAP [11-13].

Целью данной работы является анализ

микроструктуры наночастиц YAM, облученных быстрыми тяжелыми ионами методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

## Материалы и методы исследования

В данной работе объектами исследования были нанокристаллические образцы  $Y_4Al_2O_9$ , синтезированные в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета. Наночастицы, осажденные на ПЭМ grids, облучались ионами  $^{132}\text{Xe}$  с энергиями 156 и 220 МэВ и ионами  $^{209}\text{Bi}$  с энергией 714 МэВ при комнатной температуре на циклотронах ИЦ-100, У-400 в ЛЯР ОИЯИ (Дубна, Россия) и ДЦ-60 в АФ ИЯФ (Нур-Султан, Казахстан). Для расширения диапазона удельных ионизационных потерь энергии облучение проводилось с использованием специальных поглощающих фильтров в виде алюминиевых фольг. Флюенс ионов для всех образцов составлял  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Структура облученных образцов исследовалась в ЛЯР ОИЯИ на сканирующем/просвечивающем электронном микроскопе Talos™ F200i S/TEM, работающем при напряжении 200 кВ. Соответствующий анализ С/ПЭМ изображений проводился с применением программного пакета Velox™.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены светлопольные и темнопольные ПЭМ снимки структуры нанокристаллического YAM, облученного ионами Bi с энергией 714 МэВ и Xe с энергиями 156 и 55 МэВ. Исследования структуры методами ПЭМ показали, что образованные треки представляют собой аморфные образования в частицах YAM, и диаметры треков увеличиваются с увеличением тормозной способности.

Экспериментальные данные по размерам треков в нанокристаллическом YAM в зависимости от уровня удельных ионизационных потерь энергии ионов висмута и ксенона,  $S_e$ , приведены в таблице 1



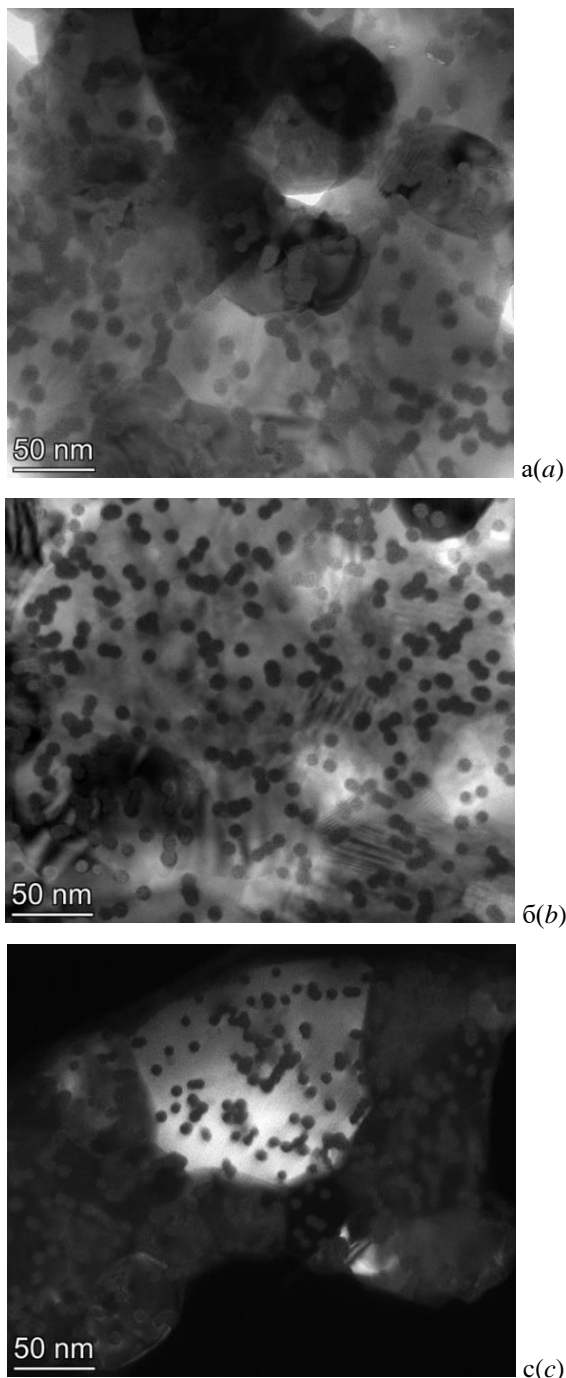


Рис. 1. Светлопольные и темнопольные ПЭМ снимки латентных треков в нанокристаллическом YAM, облученном ионами: а – Bi 714 МэВ; б – Xe 156 МэВ; в – Xe 55 МэВ

Fig. 1. Brightfield and darkfield TEM images of latent tracks in nanocrystalline YAM irradiated with: a - 714 MeV Bi; b - 156 MeV Xe; c - 55 MeV Xe

и рис. 2. Отметим, что подобные результаты получены впервые в мире.

Большие размеры треков при низких энергиях ионов Xe, и уменьшение треков

Таблица 1. Размеры треков в n-YAM, облученном ионами Bi и Xe до флюенса  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$   
Table 1. Track measurements in n-YAM irradiated with Bi and Xe ions with fluence  $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Ион	Энергия, МэВ	$S_e$ , кэВ/нм	Радиус трека	Станд-е отклонение
$^{209}\text{Bi}$	714	35.27	4.83	0.65
	354	30.87	5.32	0.5
	287	28.64	5.22	0.5
	241	27.27	5.02	0.54
	164	23.54	4.46	0.52
	106	19.12	3.21	0.61
	83	16.68	2.54	0.58
$^{132}\text{Xe}$	220	22.21	3.65	0.55
	156	20.4	3.60	0.6
	98	17.85	3.55	0.68
	79	16.52	3.58	0.57
	55	14.15	3.35	0.62
	53	13.81	3.30	0.57
	38	11.56	3.12	0.55
	34	10.8	2.86	0.58
	20	7.43	2.38	0.6

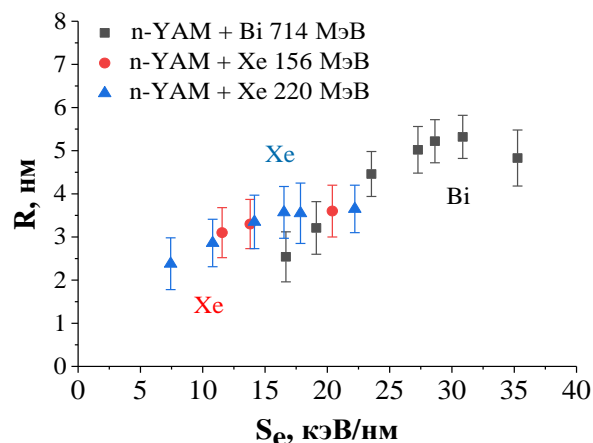


Рис. 2. Зависимость радиуса треков в YAM от уровня электронного торможения  
Fig. 2. Track radii in YAM as a function of electronic stopping power

при наибольшей энергии ионов Bi связывают с так называемым «эффектом скорости», в соответствии с которым при одинаковой величине  $S_e$ , больший радиус трека наблюдается для ионов с меньшей скоростью и меньшие радиусы для ионов с высокой скоростью. Особенно ярко этот эффект проявляется для энергий иона, находящихся симметрично относительно Брэгговского пика электронных потерь энергии иона [14, 15].

Диаметры треков в YAM, облученных ионами Xe, и в YAG, облученных ионами



He 167 МэВ [13], очень похожи, тогда как по сравнению с YAP, диаметры треков примерно в полтора раза больше. Результаты указывают на то, что тип кристаллической структуры, по-видимому, играет значительную роль в параметрах треков [16]. В YAM с более сложной элементарной ячейкой, содержащей 60 атомов, формируются треки большего размера, тогда как в YAP с намного более простой элементарной ячейкой, содержащей 20 атомов, радиус треков намного меньше.

В наших экспериментах треки не наблюдались после облучения ионами Bi с потерями энергии ~7 кэВ/нм и He (~5.2 кэВ/нм). Следовательно, можно предположить, что пороговое значение уровня электронного торможения, требуемое для образования треков в YAM, должно быть в интервале энергий 7-8 кэВ/нм.

### Заключение

Установлен размер латентных треков с помощью С/ПЭМ облученных высокоэнергетическими ионами висмута и ксенона. Впервые установлено, что облучение быстрыми тяжелыми ионами приводит к образованию аморфных латентных треков в нанокристаллическом YAM. Пороговое значение ионизационных потерь для образования треков находится в интервале 7-8 кэВ/нм.

Работа выполнена в рамках проекта ИРН (AP09058081) при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

### Библиографические ссылки/ References

1. Wang Y., Hrubak R., Turczynski S., Pawlak D.A., Malinowski M., Wlodarczyk D. et al. Spectroscopic properties and martensitic phase transition of  $Y_4Al_2O_9$ :Ce single crystals under high pressure. *Acta Materialia* 2019; 165: 346-361.
2. Girish H.N., Zhu C., Ma F.F., Shao G.Q. Synthesis of Cubic Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders by Co-precipitation and Two-Step Calcinations. *AIP Conference Proceedings* 2017; 1829: 020019.
3. Yoder H.S., Keith M.L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system  $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ , *American Mineralogist* 1951; 36(7-8): 519-533.
4. Geller S., Wood E.A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and  $YFeO_3$ ,  $YCrO_3$ ,  $YAlO_3$ . *Acta Crystallographica* 1956; 9: 563-568.
5. Zhou Y., Xiang H., Lu X., Zhihai F., Zhongping L. Theoretical prediction on mechanical and thermal properties of a promising thermal barrier material:  $Y_4Al_2O_9$ . *Journal of Advanced Ceramics* 2015; 4(2): 83-93.
6. Zhan X., Li Z., Liu B., Jingyang W., Yanchun Z., Zijun H. Theoretical prediction of elastic stiffness and minimum lattice thermal conductivity of  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$  and  $Y_4Al_2O_9$ . *Journal of the American Ceramic Society* 2012; 95(4): 1429-1434.
7. Li Z., Liu B., Wang J.M., Sun L.C., Wang J.Y., Zhou Y.C. et al. First-principle study of point defects in stoichiometric and nonstoichiometric  $Y_4Al_2O_9$ . *Journal of Materials Science & Technology* 2013; 29(12): 1161-1165.
8. Mah T., Petry M.D. Eutectic composition in the pseudobinary of  $Y_4Al_2O_9$  and  $Y_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society* 1992; 75(7): 2006-2009.
9. Zhou X., Xu Z., Fan X., Sumei Zh., Xueqiang C., Limin H.  $Y_4Al_2O_9$  ceramics as a novel thermal barrier coating material for high temperature applications. *Materials Letters* 2014; 134: 146-148.
10. Yanchun Z., Xinpao L., Huimin X., Zhihai F. Preparation, mechanical, and thermal properties of a promising thermal barrier material:  $Y_4Al_2O_9$ . *Journal of Advanced Ceramics* 2015; 4(2): 94-102.
11. Izerrouken M., Meftah A., Nekkab M. Radiation damage induced by swift heavy ions and reactor neutrons in  $Y_3Al_5O_{12}$  single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2007; 258(2): 395-402.
12. Rodriguez M.D., Li W.X., Chen F., Trautmann C., Bierschenk T., Afra B. SAXS and TEM investigation of ion tracks in neodymium-doped yttrium aluminum garnet. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2014; 326: 150-153.
13. Janse van Vuuren A., Saifulin M.M., Skuratov V.A., O'Connell J.H., Aralbayeva G., Dauletbekova A. et al. The influence of stopping power and temperature on latent track formation in YAP and YAG. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2019; 460: 67-73.
14. Chadderton L.T. Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike. *Radiation Measurements* 2003; 36(1-6): 13-34.
15. Lang M., Hasenkamp W., Ishikawa N., Medvedev N., Neumann R., Papaleo R. et al. Influence of ion velocity on the track morphology in dark mica. *GSI Scientific Report* 2005; 3: 343.
16. Park S., Lang M., Tracy C.L., Zhang J., Zhang F., Trautmann C. et al. Response of  $Gd_2Ti_2O_7$  and  $La_2Ti_2O_7$  to swift-heavy ion irradiation and annealing. *Acta Materialia* 2015; 93: 1-11.

## ГИГАНТСКИЕ РАДИАЦИОННО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КОРПУСКУЛЯРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

В.В. Овчинников

*Институт электрофизики УрО РАН,  
ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Россия, viae05@rambler.ru*

Рассмотрены наномасштабные динамические эффекты и процессы, имеющие место при каскадообразующих видах облучения конденсированных сред тяжелыми ионами, нейтронами, осколками деления. Источником зарегистрированных эффектов являются области прохождения плотных каскадов атомных смещений, термализуемые за времена порядка одной триллионной доли секунды (thermal spikes), с гигантскими температурами и тепловыми давлениями в этих областях ( $T=3000-6000$  К,  $P=5-40$  ГПа). Построена модель инициируемых ионной бомбардировкой самораспространяющихся (теоретически на неограниченные расстояния) структурно-фазовых превращений в метастабильных средах. Роль этих процессов находится вне поля зрения классической радиационной физики конденсированных сред. Ударно-волновое воздействие необходимо учитывать при каскадообразующих видах облучений, наряду с ролью чисто миграционных процессов.

**Ключевые слова:** облучение ионами; радиационно-динамические эффекты; металлы и сплавы.

## GIANT RADIATION-DYNAMIC EFFECTS UNDER CORPUSCULAR IRRADIATION

Vladimir Ovchinnikov

*Institute of Electrophysics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
106 Amundsen Str., 620016 Yekaterinburg, Russia, viae05@rambler.ru*

Nanoscale dynamic effects and processes occurring in cascade-forming types of learning of condensed matter by heavy ions, neutrons, and fission fragments are considered. The role of these processes is outside the field of vision of classical radiation physics of condensed matter. They were first considered in publications by the author and his colleagues and confirmed by joint work with German colleagues (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Germany). The sources of the recorded effects are the regions of passage of dense cascades of atomic displacements, thermalized in times of the order of one trillionth of a second (thermal spikes), with giant temperatures and thermal pressures in these regions ( $T = 3000-6000$  K,  $P = 5-40$  GPa). For this reason, it is necessary to take into account shock-wave effects in cascade-forming types of irradiation, together with purely migration processes with the participation of radiation defects, which are taken into account by classical radiation physics.

A theory of self-propagating (theoretically over unlimited distances) structural-phase transformations in metastable media initiated by ion bombardment is developed. In practice, this provides: 1) an increase by at least 3-5 orders of magnitude of the linear scale of the effect of ionizing radiation on materials (an increase in the depth of exposure for ions); 2) the temperature of the transformations initiated by irradiation decreases by tens and hundreds of degrees in comparison with similar thermally activated processes; and 3) their rate increases by several orders of magnitude in comparison with thermally and radiation-stimulated migration processes.

**Keywords:** ion irradiation; radiation-dynamic effects; metals and alloys.

### Введение

В обзорах [1-4] рассмотрены наномасштабные динамические эффекты и процессы, имеющие место при каскадообразующих видах облучения конденсированных сред тяжелыми ионами, нейтронами, осколками деления. Роль этих процессов находится вне поля зрения классической радиационной физики конденсированных сред. Они были впервые рассмотрены в публикациях автора и его коллег и под-

тверждены совместными работами с немецкими коллегами [5, 6]. Источником зарегистрированных эффектов являются области прохождения плотных каскадов атомных смещений, термализуемые за времена порядка одной триллионной доли секунды (thermal spikes), с гигантскими температурами и тепловыми давлениями в этих областях ( $T=3000-6000$  К,  $P=5-40$  ГПа). В силу этого необходимо учитывать ударно-волновое воздействие при

каскадообразующих видах облучений, наряду с ролью чисто миграционных процессов с участием радиационных дефектов, рассматриваемых классической радиационной физикой.

В работах [1, 3] построена теория инициируемых ионной бомбардировкой самораспространяющихся (теоретически на неограниченные расстояния) структурно-фазовых превращений в метастабильных средах. На практике это обеспечивает: 1) повышение как минимум на 3-5 порядков линейных масштабов воздействия ионизирующих излучений на материалы (увеличение глубины воздействия для ионов); 2) на десятки и сотни градусов снижается температура превращений, инициируемых облучением, по сравнению с аналогичными термоактивируемыми процессами и 3) на несколько порядков величины повышается их скорость по сравнению с термо- и радиационно-стимулированными миграционными процессами.

### Результаты и их обсуждение

В докладе обобщены оригинальные исследования автора и его коллег, относящиеся к экспериментальному и теоретическому исследованию геометрических ([7, 8] и энергетических (рис. 3) [9, 10] характеристик зон взрывного энерговыделения (плотных каскадов атомных смещений при ионной бомбардировке), а также энергии незатухающих посткаскадных волн в метастабильных средах  $\varepsilon(x)$ ,  $\varepsilon(\rho)$  (для случаев плоской и сферической геометрии) [3]:

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \varepsilon_0 \exp[-2\delta(x-x_0)/v], & \varepsilon_0 < \Delta f, \\ \varepsilon^* - (\varepsilon^* - \varepsilon_0) \exp[-2\delta(x-x_0)/v], & \varepsilon_0 \geq \Delta f, \end{cases} \quad (1)$$

и (для случая сферической волны,  $\varepsilon_0 \geq \Delta f$ )

$$\varepsilon(\rho) = \varepsilon^* - (\varepsilon^* - \varepsilon_0) \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^2 e^{-\frac{2\delta}{v}(\rho-\rho_0)} - \varepsilon^* \left\{ \frac{1}{\rho^2} \frac{v}{\delta} \left[ \left( \rho - \frac{v}{2\delta} \right) - \left( \rho_0 - \frac{v}{2\delta} \right) e^{-\frac{2\delta}{v}(\rho-\rho_0)} \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon^* = v\Delta F'/2kG\delta$ , а  $\Delta F$  – изменение свободной энергии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2,  $\Delta f$  и  $\Delta F' = -\Delta F -$

потенциальный барьер и выделение энергии на фронте волны,  $v$  – скорость,  $k$  – коэффициент формы и  $G$  – ширина фронта волны,  $\delta$  – коэффициент поглощения.

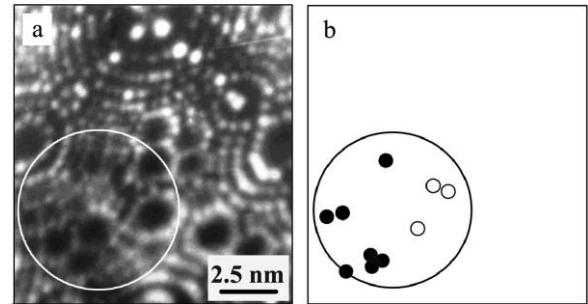


Рис. 1. Чистая Pt, облученная нейтронами ( $E > 0.1$  МэВ,  $F=3.5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ) [7]: изображение полевой ионной микроскопии (а); схема (б)

Fig. 1. Pure Pt, irradiated with neutrons ( $E > 0.1$  MeV,  $F=3.5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ) [7]: (a) field ion image; (b) diagram

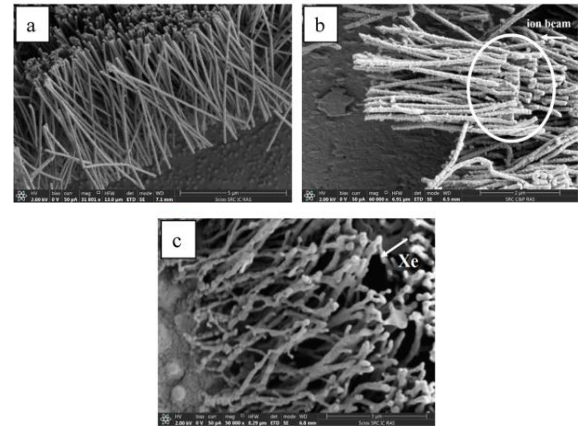


Рис. 2. Локальное плавление нанопроводок Fe<sub>56</sub>Ni<sub>44</sub> толщиной 60 нм в области термических пиков при облучении ионами Ar<sup>+</sup> и Xe<sup>+</sup>: (а) – исходное состояние, (б) – облучение ионами Ar<sup>+</sup>, (в) – облучение ионами Xe<sup>+</sup> [11]

Fig. 2. Local melting of Fe<sub>56</sub>Ni<sub>44</sub> 60 nm thick nanowires in thermal spikes area under Ar<sup>+</sup> and Xe<sup>+</sup> irradiation. (a) – initial state, (b) – Ar<sup>+</sup> irradiation, (c) – Xe<sup>+</sup> irradiation [11]

Важными являются данные о подобии результатов воздействия мощных посткаскадных волн и механического ударного нагружением. Впервые совместно с РФЯЦ ВНИИТФ установлено [12], что ионная бомбардировка и механическое ударное нагружение оказывают практически идентичное влияние на холоднодеформированные сплавы системы Al-Cu-Mg. И тот и другой вид воздействия приводит к трансформации ячеистой дис-

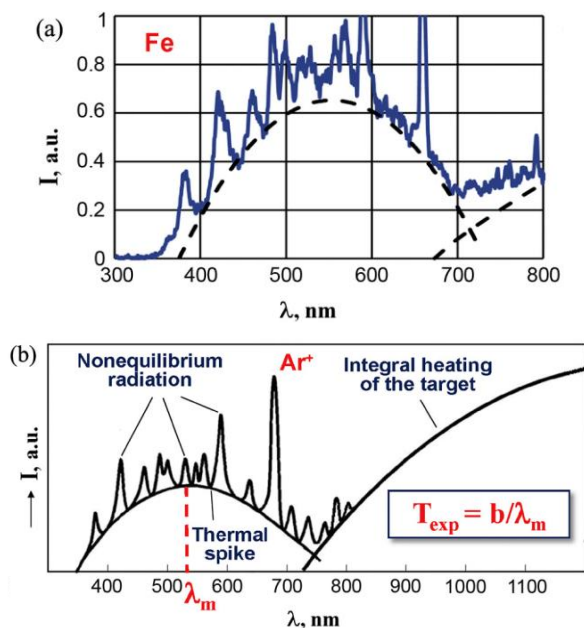


Рис. 3. Спектральный состав свечения мишени Fe при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 15 кэВ [9, 10]: (а) эксперимент ( $T = 5300 \text{ K}$ ,  $T$  мишени = 530 K); (б) диаграмма, иллюстрирующая формирование спектрального состава свечения

Fig. 3. Spectral composition of Fe target glow under  $\text{Ar}^+$  15 keV irradiation [9, 10]: (a) experiment ( $T = 5300 \text{ K}$ ,  $T$  target = 530 K); (b) a diagram illustrating the formation of the glow spectral composition

локационной структуры в субзеренную, растворению исходных интерметаллидов  $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  и образованию наноразмерных интерметаллидов  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . Это является косвенным доказательством динамической (ударно-волновой) природы процессов при ионной бомбардировке, что связано с распространением посткаскадных мощных упругих и ударных волн с давлениями на их фронте, достигающими нескольких десятков ГПа. Такие волны способны кардинальным образом перестраивать метастабильные среды.

Обсуждаются результаты прямого наблюдения оплавленных каскадных областей. В ходе исследования нанопроволок (НП) из чистого Ni и сплава  $\text{Fe}_{56}\text{Al}_{44}$  диаметром 60 и 100 нм методом сканирующей электронной микроскопии после облучения пучками ускоренных ионов впервые зарегистрировано образование на их поверхности наномасштабных ( $R \sim 5 \text{ нм}$ ) оплавленных областей (рис. 2), являющихся областями остывших термиче-

ских пиков. Обнаружено искривление и разрушение НП в результате распространения в них мощных посткаскадных упругих и ударных волн. Более тяжелые ионы  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Xe}^+$  воздействуют заметно более интенсивно по сравнению с ионами  $\text{Ar}^+$ . Установлено, что снижение толщины нанобъектов может иметь своим следствием увеличение их радиационной стойкости.

Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что в результате кратковременного (в течение 4 с) облучения холоднодеформированных фольг толщиной 25 мкм из сплава Fe-6.35 ат. % Mn ионами  $\text{Ar}^+$  ( $E = 15 \text{ кэВ}$ ,  $j = 100 \text{ мкА/см}^2$ ,  $F = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), в диапазоне низких температур 300–450°C в них инициируется  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовое превращение, в результате которого образуется аустенит с многократно повышенным содержанием Mn (от 23.8 до 38.0 ат. %) при обеднении  $\alpha$ -фазы марганцем. Аналогичный температурно-временной режим нагрева фольг инфракрасным излучением не вызывает в них ни  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения, ни образования ближнего атомного порядка типа расслоения. Обнаруженные факты не могут быть объяснены явлениями термически и радиационно-стимулированной диффузии в силу небольшого проективного пробега ионов  $\text{Ar}^+$  ( $\ll 1 \text{ мкм}$ ), малой продолжительности воздействия (и, соответственно, относительно небольшой глубины диффузии дефектов), а также из-за объемного характера наблюдаемого превращения (вклад узкой зоны дефектообразования в спектры пропускания  $< 0.001$ ). В качестве объяснения были использованы защищаемые автором и его коллегами идеи о наномасштабных динамических эффектах, связанных с радиационным встряхиванием (тряской) среды посткаскадными мощными упругими и/или ударными волнами. Концентрации  $c_1$  и  $c_2$ , рассчитанные на основе анализа мессбауэровских спектров для всех температур нагрева: 311, 378 и 449°C, достаточно точно соответствуют кривым предельной растворимости Mn в

$\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах и их продолжению в область низких температур (рис. 4).

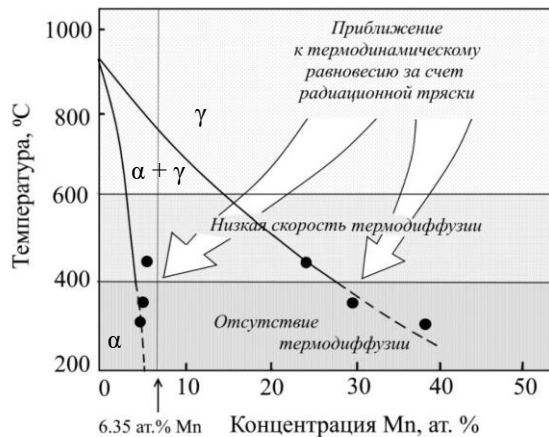


Рис. 4. Участок равновесной фазовой диаграммы железо-марганец; • – рассчитанные значения предельной растворимости компонентов при температурах ниже порога активации термо- и радиационно-усиленной диффузии за счет использования эффекта гигантской миграционной подвижности атомов в условиях каскадной радиационной тряски

Fig. 4. Fragment of the equilibrium phase diagram of iron-manganese; • – the values of the limiting solubility of the components determined in this work at temperatures below the activation threshold of thermo- and radiation-enhanced diffusion due to the use of the effect of giant migration mobility of atoms under conditions of cascade radiation shaking

## Закключение

При пониженных температурах (ниже  $0.3-0.4 T_{пл}$ ) практически заморожены процессы с участием термо- и радиационно-стимулированной диффузии. В то же время, как показано в [1-4], генерируемые плотными каскадами атомных смещений мощные упругие и ударные волны способны перестраивать метастабильные среды теоретически на неограниченной глубине. Эти ударно-волновые эффекты, вызывающие гигантское увеличение подвижности атомов, условно названы нами «каскадной радиационной тряской» [2], в отличие от радиационной тряски, связанной с аннигиляцией пар Френкеля [13]. «Каскадная радиационная тряска», используемая взамен температуры, на несколько порядков увеличивает скорость операций отжига различных материалов,

многократно увеличивая подвижность атомов [1-6], и снижает на сотни градусов температурный порог операций отжига. В дополнение к этому, проведенное исследование показывает, что радиационная тряска посткаскадными волнами может являться инструментом для достижения равновесных состояний веществ при аномально низких температурах, когда термодиффузия отсутствует, и других способов достижения равновесия не существует.

Экспериментальные данные, касающиеся процессов ускоренного формирования аустенита в сплавах Fe-Mn, получены в рамках выполнения проекта Российского научного фонда (проект № 19-79-20173).

## Библиографические ссылки

1. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред. *Успехи физических наук* 2008; 178(9): 991-1001.
2. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; 355: 65-83.
3. Ovchinnikov V.V. Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 1 – General questions and theory. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1115: 032046.
4. Ovchinnikov V.V. Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 2 – Experimental Results and Discussion. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1115: 032047.
5. Ovchinnikov V.V., Goloborodsky B.Yu., Gushchina N.V., Semionkin V.A., Wieser E. Enhanced Atomic Short-Range Ordering of Alloy Fe-15 at.% Cr Caused by Ion Irradiation at Elevated Temperature and Thermal Effects Only. *Appl. Phys. A* 2006; 83: 83-88.
6. Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V., Mücklich A. Acceleration of volume decomposition of supersaturated Al + 4 wt.%Cu solid solution under irradiation with Ar<sup>+</sup> ions. *Phys. Status Solidi B* 2016; 253 (4): 770-777.
7. Козлов А.В., Щербakov Е.Н., Асипцов О.И., Ивченко В.А., Попова Е.В., Овчинников В.В., Чернов В.М. Первичная повреждаемость и накопление радиационных дефектов в ГЦК-

металлах при низкотемпературном нейтронном облучении. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы* 2006; 1(66): 47-53.

8. Ivchenko V.A., Medvedeva E.V., Ovchinnikov V.V. Structure of defects in Pt induced by neutron and ion irradiation. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2009; 3: 592-597.
9. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I., Kaigorodova O.A. Optical emission from metal targets bombarded by 5-20 keV argon ions. *Tech. Phys. Lett.* 2012; 38: 42-46.
10. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I. Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation (E=5-15 keV). *J. Phys. Conf. Ser.* 2015; 652: 012070.
11. Bedin S.A., Makhin'ko F.F., Ovchinnikov V.V., Gerasimenko N.N., Zagorskiy D.L. Radiation stability of metal nanowires. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.* 2017; 168: 012096.
12. Овчинников В.В., Гущина Н. В., Кайгородова Л.И., Григорьев А.Н., Павленко А.В., Плохой В.В. Сравнительные эксперименты по ионной бомбардировке и механическому ударному нагружению сплавов системы Al-Cu-Mg. *Известия вузов. Физика* 2014; 57 (10/3): 196-200.
13. Инденбом В.Л. Новая гипотеза о механизме радиационно-стимулированных процессов. *Письма в ЖТФ* 1979; 5(8): 489-492.

## References

1. Ovchinnikov V.V. Radiation-dynamic effects. Potential for producing condensed media with unique properties and structural states. *Physics-Uspekhi* 2008; 51(9): 955-974.
2. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; 355: 65-83.
3. Ovchinnikov V.V. Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 1 – General questions and theory. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1115: 032046.
4. Ovchinnikov V.V. Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 2 – Experimental Results and Discussion. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1115: 032047.
5. Ovchinnikov V.V., Goloborodsky B.Yu., Gushchina N.V., Semionkin V.A., Wieser E. Enhanced Atomic Short-Range Ordering of Alloy Fe-15 at.% Cr Caused by Ion Irradiation at Elevated Temperature and Thermal Effects Only. *Appl. Phys. A.* 2006; 83: 83-88.
6. Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V., Mücklich A. Acceleration of volume decomposition of supersaturated Al + 4 wt.%Cu solid solution under irradiation with Ar<sup>+</sup> ions. *Phys. Status Solidi B* 2016; 253 (4): 770-777.
7. Kozlov A.V., Sherbakov E.N., Asiptsov O.I. Ovchinnikov V.V. Pervichnaya povrezhdaemost' i nakoplenie radiatsionnykh defektov v GTsK-metallakh pri nizkotemperaturnom neytronnom obluchenii [Primary damage and accumulation of radiation defects in fcc metals under low-temperature neutron irradiation]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy* 2006; 66: 47-53. (In Russian).
8. Ivchenko V.A., Medvedeva E.V., Ovchinnikov V.V. Structure of defects in Pt induced by neutron and ion irradiation. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2009; 3: 592-597.
9. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I., Gushchina N.V., Kaigorodova O.A. Optical emission from metal targets bombarded by 5-20 keV argon ions. *Tech. Phys. Lett.* 2012; 38: 42-46.
10. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I. Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation (E=5-15 keV). *J. Phys. Conf. Ser.* 2015; 652: 012070.
11. Bedin S.A., Makhin'ko F.F., Ovchinnikov V.V., Gerasimenko N.N., Zagorskiy D.L. Radiation stability of metal nanowires. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.* 2017; 168: 012096.
12. Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Kaigorodova L.I., Sravnitel'nye eksperimenty po ionnoy bombardirovke i mekhanicheskomu udarnomu nagru-zheniyu splavov sistemy Al-Cu-Mg [Comparative experiments on ion bombarding and mechanical shock loading of alloys of the Al-Cu-Mg system]. *Izvestiya vuzov. Fizika* 2014; 57 (10/3): 196-200. (In Russian).
13. Indenbom V.L. Novaya gipoteza o mekhanizme radiatsionno-stimulirovannykh protsessov [A new hypothesis about the mechanism of radiation-stimulated processes]. *Pis'ma v ZhTF* 1979; 5(8): 489-492. (In Russian).



## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЯЧЕЙКЕ SiФЭУ С МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫМИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫМИ КАНАВКАМИ

Д.А. Огородников

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, [ogorodnikov@ifttp.bas-net.by](mailto:ogorodnikov@ifttp.bas-net.by)

С помощью программного комплекса «Silvaco» рассмотрено изменение распределения электрических полей в ячейках SiФЭУ с металлизированными разделительными канавками в результате облучения рентгеновскими квантами с энергией 10 кэВ дозой  $10^5$  рад. Ячейки представляли собой оптически изолированные друг от друга  $n^+p-p^+$ -структуры. Оптическая изоляция ячеек осуществлялась канавками, которые после пассивации стенок слоем  $\text{SiO}_2$  заполнялись вольфрамом. Вывод металла канавки электрически соединялся с  $n^+$ -областью ячейки. Облучение SiФЭУ проводилось при значениях обратного смещения  $U_b = -30$  В и  $U_b = 0$  В. Показано, что в активном режиме облучения напряженность электрического поля вблизи (5 нм) границы раздела  $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$  увеличивается 5.1 раза, а в пассивном — 1.6 раза. Результаты объясняются влиянием электрического поля на величину выхода дырочного заряда в  $\text{SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** SiФЭУ; напряженность электрического поля; граница раздела  $\text{Si/SiO}_2$ ; рентгеновские кванты.

## SIMULATING THE IMPACT OF X-RAY RADIATION ON THE DISTRIBUTION OF THE ELECTRIC FIELDS IN SiPM CELL WITH METALLIZED DIVIDING TRENCHES

D.A. Ogorodnikov

Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,  
19 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, [ogorodnikov@ifttp.bas-net.by](mailto:ogorodnikov@ifttp.bas-net.by)

With the help of software complex «Silvaco» the change in distribution of electric fields in the cells of SiPM with metallized dividing trenches was considered. SiPM cells were irradiated with X-ray quanta with an energy of 10 keV until a dose of  $10^5$  rad. The cells represented optically isolated  $n^+p-p^+$ -structures. The optical isolation of the cells was represented as trenches, which were filled with tungsten, after their walls were passivated with a layer of  $\text{SiO}_2$ . The metal output contact of the trench was electrically connected to the  $n^+$ -region of the cell. The SiPM was irradiated at the following electrical conditions: reverse bias  $U_b = -30$  V (active mode) and  $U_b = 0$  V (passive mode). It is shown that in the irradiation process in the active mode the electric field intensity near (5 nm)  $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$  interface increased by a factor of 5.1, and in the passive mode — by a factor of 1.6. The results were explained by the influence of the electric field on the hole charge yield in  $\text{SiO}_2$ .

**Keywords:** SiPM; electric field intensity;  $\text{Si/SiO}_2$  interface; X-ray quanta.

### Введение

Кремниевый фотоумножитель (SiФЭУ) представляет собой матрицу параллельно включенных ячеек, каждая из которых содержит лавинный фотодиод с последовательно включенным гасящим резистором. SiФЭУ предназначены для регистрации предельно слабого оптического излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, ионизирующих излучений и единичных фотонов [1]. В ряде работ рассматривалось воздействие различных ви-

дов проникающих излучений (гамма-квантов, электронов, протонов, нейтронов) на параметры SiФЭУ (см. обзор [2]). Во всех случаях основным радиационным эффектом в SiФЭУ является увеличение темнового счета — DCR (Dark count rate). Темновой счет или темновой ток — это сигнал на выходе SiФЭУ в отсутствие светового сигнала на входе. Темновой счет связан с умножением носителей, которые генерируются в объеме кремния в отсутствие внешнего возбуждения,



например, в результате термогенерации.

Недостатком SiФЭУ является оптическая связь между ячейками [1]. Фотоны, порождённые горячими носителями при гейгеровском разряде в одной из ячеек, проникают в соседние и генерируют там электронно-дырочные пары. Фотоэлектроны и дырки запускают дополнительные гейгеровские разряды и на выходе прибора регистрируются ложные импульсы. Одним из способов подавления оптической связи является создание разделительных канавок между ячейками [3]. Канавки после пассивации стенок слоем SiO<sub>2</sub> могут заполняться металлом.

Наличие границы раздела SiO<sub>2</sub>/Si в фотоактивной части каждой ячейки SiФЭУ с разделительными металлизированными канавками может быть основным фактором радиационной деградации приборов из-за накопления поверхностного заряда при воздействии ионизирующих излучений [4]. Скорость накопления поверхностного заряда увеличивается при наличии электрических полей в слоях диэлектриков, то есть при соединении вывода канавок с одним из электродов фотодиодов. В этой связи представляет интерес промоделировать изменение распределения электрических полей вблизи границы раздела ячейки со слоем диэлектрика канавки в результате воздействия ионизирующих излучений на SiФЭУ.

Цель данной работы – с помощью программного комплекса «Silvasco» рассмотреть изменение распределения электрических полей вблизи границы раздела ячеек с окислом металлизированных разделительных канавок в результате облучения SiФЭУ рентгеновскими квантами с энергией 10 кэВ дозой 10<sup>5</sup> рад.

### Методика

Объектами моделирования являлись ячейки SiФЭУ, которые представляли собой оптически изолированные друг от друга  $n^+$ - $p$ - $p^+$ -структуры. Оптическая изоляция ячеек осуществлялась канавками, которые после пассивации стенок слоем

SiO<sub>2</sub> заполнялись вольфрамом. Вывод металла канавки электрически соединялся с  $n^+$ -областью ячейки. На рис. 1 показана двумерная модель двух ячеек SiФЭУ с разделительной канавкой между ними. Данная модель использовалась для проведения расчета распределения электрического поля. Цифрой 1 обозначена  $n^+$ -область ячейки (концентрация атомов фосфора  $[P] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), цифрой 2 –  $p$ -область ( $[B] = 2.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), цифрой 3 –  $p^+$ -область подложки ( $[B] = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и 4 – слой окисла SiO<sub>2</sub>. Области  $n^+$ - $p$ - $p^+$ -структуры отделены друг от друга вертикальными линиями. Толщины областей указаны на рис. 1 в соответствии с масштабом по осям OX и OY (мкм). Толщина вольфрама в канавке (прямая  $Y = 0$ ) составляла 0.05 мкм, а толщина слоев окисла с каждой стороны металла 0.375 мкм.

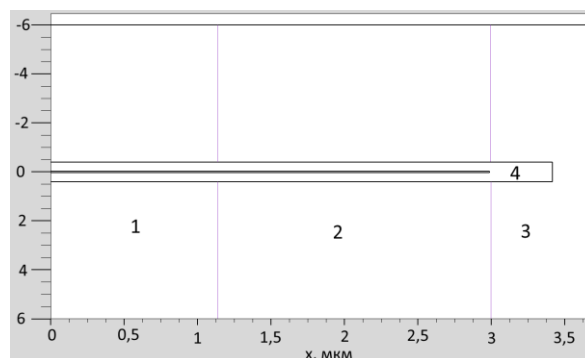


Рис. 1. Двумерная модель двух ячеек SiФЭУ с разделительной канавкой между ними  
Fig. 1. Two-dimensional model of two SiPM cells with a dividing trench between them

Расчет электрических полей осуществлялся в программном комплексе «Silvasco» [5]. Моделирование воздействия на тестовые структуры рентгеновских квантов с энергией 10 кэВ при мощности поглощенной дозы 1 рад/с было проведено в программном модуле «VictoryDevice». Облучение SiФЭУ проводилось при значениях обратного смещения  $U_b = -30 \text{ В}$  и  $U_b = 0 \text{ В}$ .

### Результаты

Основным радиационным эффектом структуры Si/SiO<sub>2</sub> является накопление заряда в слое диэлектрика и на границе раздела полупроводник-диэлектрик в ре-

зультате ионизирующего воздействия радиации. Накопленный в Si/SiO<sub>2</sub> заряд влияет на электрофизические характеристики приборных структур. Считается, что при наличии электрического поля в слое диэлектрика основная доля заряда накапливается вблизи (5 нм и менее) границы раздела с кремнием [4]. Рассмотрим, как направлены векторы напряженности электрического поля  $E$  в слое SiO<sub>2</sub>. На рис. 2 показана в несколько увеличенном масштабе для наглядности область окисла канавки, граничащая с кремнием ячейки. Потенциалы металла и контакта  $n^+$ -области ячейки выше потенциала  $p^+$ -подложки на 30 В, то есть  $n^+-p-p^+$ -структура ячейки находится под обратным смещением, равным -30 В. Стрелки на рис. 2 соответствуют векторам напряженности поля. Из результатов моделирования следует, что в основном поле направлено от металла к  $p$ - и  $p^+$ -областям ячеек исследуемых SiФЭУ. При облучении прибора следует ожидать основное накопление заряда и изменение значения  $E$  в слое SiO<sub>2</sub> вблизи границы SiO<sub>2</sub>/ $p$ -Si и SiO<sub>2</sub>/ $p^+$ -Si. Очевидно, что представленная картина электрических полей полностью симметрична относительно прямой  $Y = 0$ .

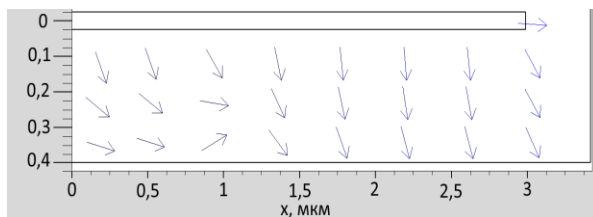


Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля в окисле канавки при значении обратного смещения SiФЭУ, равном -30 В  
Fig. 2. Electric field intensity distribution in the trench oxide in SiPM at the reverse bias -30 V

На рис. 3 показано изменение вдоль оси  $OX$  значения напряженности электрического поля на расстояниях от границы раздела в окисле  $Y = 5$  нм и в кремнии  $Y = 50, 350$  и  $600$  нм для необлученного прибора под обратным смещением -30 В. Максимальное значение  $E$  в окисле достигается в области  $p-p^+$ -перехода ( $x = 3$  мкм). При приближении к  $n^+-p$ -переходу

( $x = 1.12$  мкм) значение  $E$  уменьшается и в  $n^+$ -области спадает до нулевых значений. Зависимости  $E(x)$  в кремнии ( $Y = 50$  нм) имеют такой же вид, как и в SiO<sub>2</sub>. Однако по мере удаления от границы раздела растет значение  $E$  на  $n^+-p$ - и уменьшается на  $p-p^+$ -переходе. Таким образом, у необлученных образцов максимальная напряженность электрического поля в области ячейки вблизи окисла канавок приходится не на  $n^+-p$ -, а  $p-p^+$ -переход.

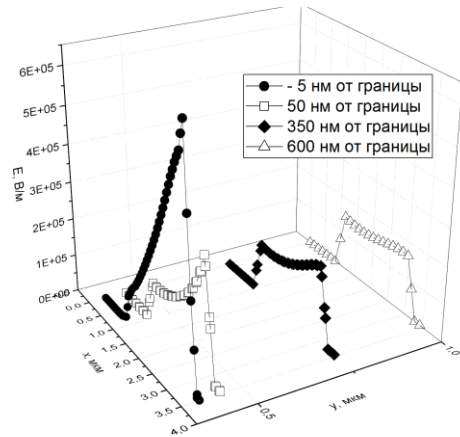


Рис. 3. Изменение напряженности электрического поля по глубине обратно смещенной (-30 В)  $n^+-p-p^+$ -структуры ячейки вблизи границы раздела SiO<sub>2</sub>/Si до облучения

Fig. 3. Change in the electric field intensity at a depth of the  $n^+-p-p^+$ -cell structure near the SiO<sub>2</sub>/Si interface before irradiation at the reverse bias -30 V

На рис. 4 показаны аналогичные зависимости  $E(x)$ , что и на рис. 3, только для прибора, облученного в пассивном электрическом режиме рентгеновскими квантами дозой  $10^5$  рад. Из полученных результатов видно, что характер зависимостей  $E(x)$  при тех же значениях  $Y$  не изменился. Однако при подаче на образец обратного смещения, равного -30 В, видно, что значения напряженности электрического поля увеличились после воздействия ионизирующего излучения.

На рис. 5 показаны зависимости  $E(x)$  для исследуемого SiФЭУ, облученного в режиме обратного смещения (-30 В) рентгеновскими квантами дозой  $10^5$  рад. Облучение в активном режиме также не приводит к существенным изменениям характера зависимостей  $E(x)$ . Это хорошо вид-

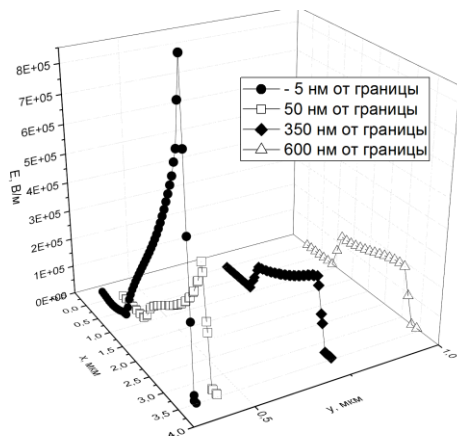


Рис. 4. Изменение напряженности электрического поля по глубине обратно смещенной (-30 В)  $n^+p$ -структуры ячейки вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  после облучения рентгеновскими квантами в пассивном электрическом режиме

Fig. 4. Change in the electric field intensity at a depth of the  $n^+p$ -cell structure near the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface after irradiation in passive electrical mode

но из сравнения соответствующих кривых на рис. 3 и 5. В то же время, в отличие от пассивного режима облучения, здесь наблюдается существенное увеличение значений напряженности электрического поля. Для сравнения результатов на рис. 6 представлены зависимости  $E(x)$  в окисле канавки ( $Y = 5$  нм) для  $\text{SiFЭУ}$  до и после облучения рентгеновскими квантами в разных электрических режимах. Видно, что после облучения образцов в пассивном режиме до дозы в  $10^5$  рад максимальная (при  $x = 5$  нм) величина напряженности поля возросла в 1.6 раза относительно первоначального значения, тогда как в активном режиме – в 5.1 раза.

Увеличение значений  $E$  вблизи границы  $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$  в результате облучения  $\text{SiFЭУ}$  в активном режиме объясняется более интенсивным накоплением поверхностного заряда. При воздействии проникающих излучений в объеме  $\text{SiO}_2$  генерируются электронно-дырочные пары. Часть носителей заряда рекомбинирует, а оставшаяся часть разделяется. При наличии сил электрического поля разделение генерируемых облучением электронно-дырочных пар в слое  $\text{SiO}_2$  происходит более интенсивно [4].

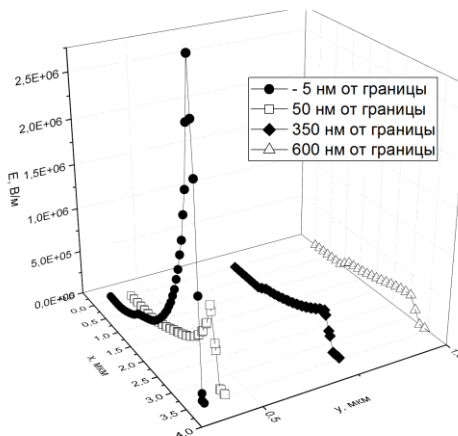


Рис. 5. Изменение напряженности электрического поля по глубине обратно смещенной (-30 В)  $n^+p$ -структуры ячейки вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  после облучения рентгеновскими квантами в режиме обратного смещения (-30 В)

Fig. 5. Change in the electric field intensity at a depth of the  $n^+p$ -cell structure near the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface after irradiation in active electrical mode at the reverse bias -30 V

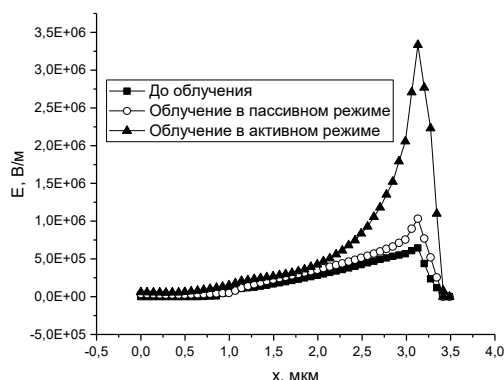


Рис. 6. Зависимости  $E(x)$  в окисле канавки ( $Y = 5$  нм) для  $\text{SiFЭУ}$  до и после облучения рентгеновскими квантами в разных электрических режимах

Fig. 6. Dependences of  $E(x)$  in the trench oxide ( $Y = 5$  nm) for  $\text{SiPM}$  before and after irradiation with X-ray quanta in different electrical modes

С точки зрения радиационной деградации исследуемых  $\text{SiFЭУ}$  усиление электрического поля в фотоактивной  $p$ -области ячеек вблизи окисла разделительных канавок может стимулировать генерацию неравновесных электронно-дырочных пар, то есть увеличение темнового тока. Таким образом, для исследуемых приборов активный режим облучения является менее радиационностойким.

## Заключение

В программном комплексе «Silvaco» рассмотрено изменение распределения электрических полей в ячейках SiФЭУ с металлизированными разделительными канавками в результате облучения рентгеновскими квантами с энергией 10 кэВ дозой  $10^5$  рад. Ячейки представляли собой оптически изолированные друг от друга  $n^+-p-p^+$ -структуры. Оптическая изоляция ячеек осуществлялась канавками, которые после пассивации стенок слоем  $\text{SiO}_2$  заполнялись вольфрамом. Металл канавки соединялся с  $n^+$ -областью ячейки. Облучение SiФЭУ проводилось при обратных смещениях  $U_b = -30$  В и  $U_b = 0$  В. Показано, что в активном режиме облучения напряженность электрического поля вблизи (5 нм) границы раздела  $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$  увеличивается 5,1 раза, а в пассивном — 1,6 раза. Полученный результат объясняется усилением выхода дырочного заряда в  $\text{SiO}_2$  под действием электрического поля.

Увеличение значения  $E$  в  $p$ -области ячеек вблизи окисла канавок в результате накопления поверхностного заряда при облучении SiФЭУ в активном режиме может стимулировать генерацию неравновесных электронно-дырочных пар. Можно предположить, что для исследуемых приборов активный режим облучения является менее радиационноустойчивым.

Результаты моделирования представляют интерес с точки зрения разработки технологии изготовления радиационноустойчивых кремниевых фотоумножителей.

## Библиографические ссылки

1. Гулаков И.Р. Фотоприемники квантовых систем. Минск. 2012.

2. Garutti E., Musienko Yu. Radiation damage of SiPMs. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A. 2019; 926: 69–84.
3. Popova E., Buzhan P., Dolgoshein B., Ilyin A., Kaplin V., Klemin S., Mirzoyan R., Teshima M. The cross-talk problem in SiPMs and their use as light sensors for imaging atmospheric Cherenkov telescopes. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 2009; 610: 131–134.
4. Таперо К.И., Улимов В.Н., Членов А.М. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения. Влияние ионизирующих излучений на кремний, биполярные приборные структуры: учеб. пособие Минск, 2012. С. 261–287.
5. SILVACO International. ATLAS User's Manual. Device Simulation Software. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.silvaco.com>. (Дата обращения 13.05.2021).

## References

1. Gulakov I.R. Fotopriemniki kvantovykh sistem [Photodetectors of quantum systems]. Minsk. 2012. (In Russian)
2. Garutti E., Musienko Yu. Radiation damage of SiPMs. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A. 2019; 926: 69–84.
3. Popova E., Buzhan P., Dolgoshein B., Ilyin A., Kaplin V., Klemin S., Mirzoyan R., Teshima M. The cross-talk problem in SiPMs and their use as light sensors for imaging atmospheric Cherenkov telescopes. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 2009; 610: 131–134.
4. Tapero K.I., Ulimov V.N., Chlenov A.M. Radiatsionnye jeffekty v kremnievykh inte-gral'nyh shemah kosmicheskogo primeneniya [Radiation effects in silicon integrated circuits for space applications] Vliyanie ionizirujushhih izluchenij na krem-nij, bi-poljarnye pribornye struktury: ucheb. posobie [The Influence of ionizing radiation on silicon, bipolar devices: textbook] Minsk, 2012. P. 261–287. (In Russian)
5. SILVACO International. ATLAS User's Manual. Device Simulation Software. [Electronic resource]. URL: <http://www.silvaco.com>. (Request date 13.05.2021).

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЗОТА НА ВЕЛИЧИНУ ТОКОВ СТОК-ИСТОК СИЛОВЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ

В.Б. Оджаев<sup>1)</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>2)</sup>, В.С. Просолович<sup>1)</sup>, Н.С. Ковальчук<sup>2)</sup>, Я.А. Соловьев<sup>2)</sup>,  
В.А. Филипеня<sup>2)</sup>, Д.В. Шестовский<sup>2)</sup>, Ю.Н. Янковский<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by

<sup>2)</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, DShestovski@integral.by

Исследовались силовые МОП-транзисторы с вертикальной структурой, полученные на основе метода двойной диффузии (DMOSFET). С целью установления влияния азотирования диэлектрика на электрофизические параметры силовых МОП транзисторов дополнительно технологический процесс изготовления приборов включал в себя операцию ионной имплантации азота в активную область структуры прибора через защитный окисел толщиной 20 нм энергиями 20 кэВ, 40 кэВ и 60 кэВ в диапазоне доз  $1 \cdot 10^{13}$ – $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Параллельно исследовались контрольные образцы, прошедшие все этапы формирования прибора без дополнительного внедрения азота. Установлено, что при трехстадийном процессе имплантации ионов азота и быстрых термических обработок при суммарной дозе  $2.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> в диапазоне напряжений от -2 В до -10 В происходит снижение токов утечки сток-исток ДМОП-транзисторов, обусловленное отжигом генерационных центров в р-области кармана. Основной вклад в токи утечки вносит генерационный ток в области пространственного заряда обратносмещенного р-п-перехода ДМОП-транзистора вследствие большой площади металлургической границы базы р-типа и подложки п-типа данного перехода. Проведение дополнительной имплантации ионов азота в диапазоне доз  $1 \cdot 10^{13}$  –  $2.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> позволяет снизить величину тока сток-исток ДМОП-транзисторов в подпороговой области как при одностадийном, так и при трехстадийном процессах имплантации и отжига. Данный эффект усиливается при снижении напряжения на затворе вследствие увеличения вклада диффузионного тока МОП-транзистора.

**Ключевые слова:** подзатворный диэлектрик; ионная имплантация; ионы азота; силовые МОП транзисторы.

## INFLUENCE OF NITROGEN ION IMPLANTATION ON THE VALUE OF DRAIN-SOURCE CURRENTS OF POWER MOS-TRANSISTORS

Vladimir Odzhaev<sup>1)</sup>, Alexander Pyatlitski<sup>2)</sup>, Vladislav Prasalovich<sup>1)</sup>, Natallia Kovalchuk<sup>2)</sup>,  
Yaroslav Soloviev<sup>2)</sup>, Victor Filipenia<sup>2)</sup>, Dmitriy Shestovski<sup>2)</sup>, Yuri Yankouski<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by

<sup>2)</sup>JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,  
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, DShestovski@integral.by

Power MOS transistors with a vertical structure, obtained on the basis of the double diffusion method (DMOSFET), have been investigated. In order to establish the effect of dielectric nitriding on the electrophysical parameters of power MOS transistors, the technological process of manufacturing devices additionally included the operation of nitrogen ion implantation into active region of the device structure through a protective oxide with thickness 20 nm with energies of 20 keV, 40 keV and 60 keV in dose range  $1 \cdot 10^{13}$  –  $3 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. In parallel, control samples were studied that had passed all the stages of the device formation without additional implantation of nitrogen. It was found that during a three-stage process of implantation of nitrogen ions and rapid thermal treatments with a total dose of nitrogen ions of  $2.5 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> in the voltage range from -2 V to -10 V, a decreasing of drain-source leakage currents of DMOS transistors occurs, due to annealing of the generation centers in the p-area of the pocket. The main contribution to the leakage currents is made by the generation current in the space charge region of the reverse-biased p-n-junction of the DMOS transistor due to the large area of the metallurgical boundary of the p-type base and the n-type substrate of this junction. Additional implantation of nitrogen ions in the dose range of  $1 \cdot 10^{13}$  –  $2.5 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> also makes it possible to reduce the drain-source current of DMOS transistors in the sub-threshold region both in one-stage and three-stage processes of implantation and annealing. This effect is enhanced with decreasing gate voltage due to an increase in the contribution of the diffusion current of the MOSFET.

**Keywords:** gate dielectric; ion implantation; nitrogen ions; power MOS transistors.

## Введение

Стабильность и надежность полупроводниковых приборов тесно связаны с поверхностными состояниями на границах раздела. Захват электронов и дырок в слое диэлектрика приводит к накоплению заряда и деградации приборов. Перспективным с этой точки зрения является применение в качестве подзатворного диэлектрика оксинитрида кремния  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . В работе [1] предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик (величина заряда пробоя, ток насыщения, ток утечки затвора и т.д.) управляющих МОП транзисторов СБИС путем азотирования подзатворного диэлектрика или его границ раздела с монокристаллическим кремнием методами нитрования, ионной имплантации (ИИ). Авторами [2] установлено влияние количества ионно-имплантированного азота на пороговое напряжение, крутизну вольт-амперной характеристики и величину заряда на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  для субмикронных MOSFET с толщиной подзатворного диэлектрика 2–7 нм. Однако толщина подзатворного диэлектрика может оказывать существенное влияние на процессы, происходящие в приповерхностных слоях или на границах раздела, и, соответственно, на характеристики формируемых устройств. В настоящей работе исследовалось влияние азотирования подзатворного окисла методом ионной имплантации (ИИ) на величину токов сток-исток силовых МОП транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 42 нм.

## Материалы и методы исследования

Исследовались силовые nМОП-транзисторы с вертикальной структурой, полученные на основе метода двойной диффузии (ДМОП). Приборы формировались на кремниевых пластинах n-типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho = 0.01$  Ом·см ориентации (100) с эпитаксиальным слоем p-типа ( $\rho = 1$  Ом·см). Области базы транзисторов формировались ИИ бора с энергией 80 кэВ дозой

$1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Азот имплантировался в активную область структуры прибора через защитный окисел толщиной 20 нм энергиями 20 кэВ, 40 кэВ и 60 кэВ в диапазоне доз  $1 \cdot 10^{13}$ – $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> в одну половину кремниевой пластины. Пластины подвергались быстрому термическому отжигу (БТО) при температурах 1000 или 1050 °С длительностью 15 с и последующему химическому травлению защитного оксида. Для ряда образцов проводился трехступенчатый порядок обработки, состоящий из трех этапов ионной имплантации азота и последующего быстрого термического отжига. Затем проводилось выращивание оксида затвора толщиной 42 нм и последующие операции по формированию прибора. Параллельно исследовались контрольные образцы, изготовленные на второй половине той же кремниевой пластины, прошедшие все этапы формирования прибора, но без ИИ азота. Измерения вольт-амперных (ВАХ) характеристик проводились при напряжении сток-исток 20 В на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с зондовой станцией Cascade Summit 11000B-AP.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости тока утечки сток-исток ( $\Delta I/I_i$ ) от дозы ИИ азота образцов МОП-транзисторов относительно соответствующих контрольных образцов. Видно, что при дозах ионной имплантации азота  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>,  $2.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> и  $7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> величина токов утечки сток-исток несколько меньше по сравнению с контрольными образцами, изготовленными без ионной имплантации азота. При дозах ИИ азота  $2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> и  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> в имплантированных азотом образцах токи утечки сток-исток, наоборот, превышают соответствующие значения для контрольных образцов. Наибольшие различия наблюдаются при трехступенчатом режиме обработки с суммарной дозой ИИ  $2.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> с энергией 40 кэВ ( $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, БТО +  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, БТО +  $1 \cdot 10^{14}$



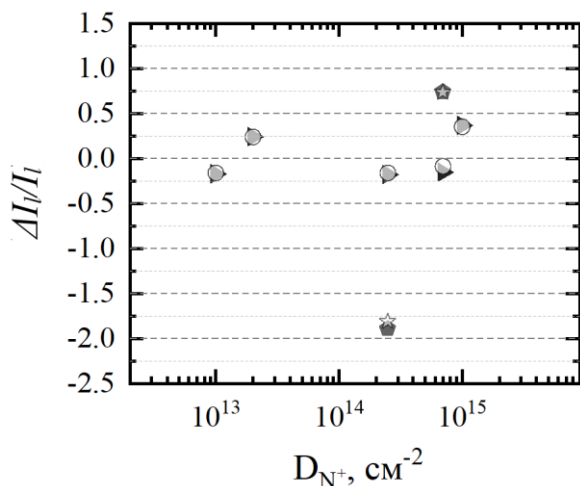


Рис. 1. Зависимость тока утечки сток-исток ( $\Delta I/I$ ) от дозы ионной имплантации  $N^+$  образцов МОП-транзисторов изготовленных с применением имплантации азота относительно соответствующих контрольных образцов

Напряжение на затворе  $V_g$ , В:  $\blacktriangleright$  – -10;  $\bigcirc$  – -2;  $\blacklozenge$  – -10 (для трехстадийного процесса);  $\star$  – -2 (для трехстадийного процесса)

Fig. 1. Dependence of the drain-source leakage current ( $\Delta I/I$ ) on the dose of ion implantation of  $N^+$  samples of MOS transistors made using nitrogen implantation relative to the corresponding control samples

Gate voltage  $V_g$ , В:  $\blacktriangleright$  – -10;  $\bigcirc$  – -2;  $\blacklozenge$  – -10 (for a three-step process);  $\star$  – -2 (for a three-step process)

$\text{см}^{-2}$ , БТО). Причем при изменении напряжения на затворе от -2 В до -10 В данное различие увеличивается. Следует отметить, что применение данного режима обработки с суммарной дозой имплантации азота  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с энергией 40 кэВ ( $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , БТО +  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , БТО +  $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , БТО) дает отрицательный эффект – токи утечки сток-исток приборов превышают соответствующие значения не только для контрольных образцов, но и вообще значения для всех исследованных приборов.

Генерационный ток в области пространственного заряда (ОПЗ) обратносмещенного р-n'-перехода ДМОП-транзистора превалирует в величине тока утечки сток-исток ввиду большой площади металлургической границы базы р-типа и подложки n'-типа этого перехода и меньших токах утечки через паразитный биполярный транзистор. Эффективное время жизни непосредственно определяется концентрацией генерацион-

ных центров – уменьшается с увеличением концентрации генерационных центров [3]. Таким образом, основной причиной снижения токов утечки р-n'-перехода является отжиг генерационных центров, обусловленных радиационными нарушениями при ИИ. При проведении трехстадийного процесса азотирования для суммарной дозы ИИ  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , включающего три быстрых термических обработки, происходит как отжиг части точечных радиационных дефектов, образованных в процессе формирования прибора, так и частичная пассивация радиационных дефектов атомами азота, что приводит к снижению количества генерационных центров в кремнии. Следует отметить, что при трехстадийном процессе чередование операций ионной имплантации и БТО способствует также дополнительной аннигиляции радиационных дефектов на каждом последующем этапе обработки на структурных дефектах, образовавшихся при ионной имплантации и быстром термическом отжиге на предыдущем этапе обработки.

При изменении напряжения на затворе от -2 до -10 В уменьшение тока утечки сток-исток обусловлено ростом ОПЗ р-n'-перехода. При работе МОП-транзистора в режиме отсечки снижение управляющего потенциала на затворе приводит к увеличению концентрации дырок в слоях кремния вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub>, вследствие чего происходит обеднение и обогащение основными носителями заряда в объеме р-области и n'-области соответственно. Обеднение для n'-области подложки превалирует над обогащением для р-области вследствие большей площади границы раздела с SiO<sub>2</sub>, результатом чего является увеличение ОПЗ обратносмещенного р-n'-перехода ДМОП-транзистора. При проведении трехстадийного процесса азотирования для суммарной дозы ИИ  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  наблюдающееся увеличение токов утечки по сравнению как с контрольными, так и со всеми исследовавшимися приборами обусловлено неполным отжигом радиаци-



онных дефектов при данных режимах имплантации и постимплантационной обработки.

На рис. 2 представлены зависимости тока сток-исток ( $I/I$ ) от напряжения на затворе для различных доз ионной имплантации  $N^+$  образцов МОП-транзисторов относительно соответствующих контрольных образцов. Видно, что для всех энергий ионной имплантации азота, превышающих суммарные дозы  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , значения тока превышают соответствующие величины для контрольных образцов. При дозах имплантации азота  $1 \cdot 10^{13} - 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  токи в приборах, изготовленных с применением внедрения азота, меньше, чем в контрольных образцах. Данный эффект усиливается при снижении напряжения на затворе вследствие увеличения вклада диффузионного тока МОП-транзистора. Максимальный эффект наблюдается для суммарной дозы ионной имплантации  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  как для одностадийного режима обработки, так и для трехстадийного. При напряжении на затворе от 1 до 2 В эти значения практически совпадают. Уменьшение величины тока сток-исток ДМОП-транзисторов в подпороговой области при дозах имплантации азота  $1 \cdot 10^{13} - 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  как при одностадийном, так и при трехстадийном процессах имплантации и отжига, обусловлено снижением концентрации кулоновских центров в  $\text{SiO}_x$ .

В процессе БТО, следующего за ИИ азота, происходит диффузия атомов азота в направлении защитного оксида кремния и их локализация вблизи  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Атомы азота интегрируются и встраиваются в дефекты на границе раздела кремний/оксид кремния, уменьшая количество заряженных центров. Наиболее вероятным механизмом снижения концентрации кулоновских центров в  $\text{SiO}_x$  является пассивация дефектов, ответственных за их образование в переходном слое оксида. Кулоновские центры в нестехиометрических слоях преимущественно положительно заряжены либо нейтральны [4].

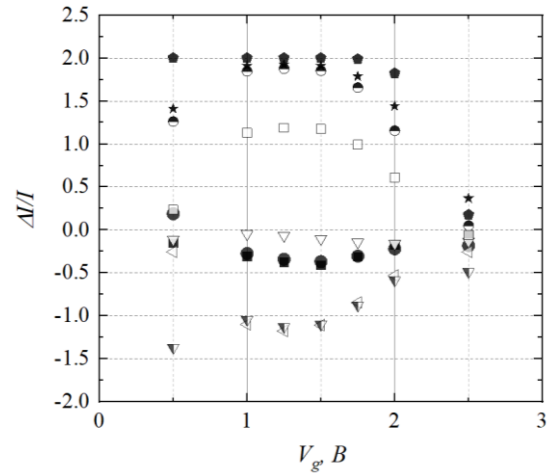


Рис. 2. Зависимость тока сток-исток ( $I/I$ ) от напряжения на затворе для различных доз ионной имплантации  $N^+$  образцов МОП-транзисторов относительно соответствующих контрольных образцов

Режимы имплантации азота: ■ –  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 25 кэВ; ● –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 25 кэВ; ▽ –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ◁ –  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ▽ –  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ (трехстадийный процесс); □ –  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ● –  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ (трехстадийный процесс); ★ –  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ◆ –  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 60 кэВ

Fig. 2. Dependence of the drain-source current ( $I/I$ ) on the gate voltage for various doses of ion implantation of  $N^+$  samples of MOS transistors relative to the corresponding control samples

Nitrogen implantation regimes: ■ –  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 25 кэВ; ● –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 25 кэВ; ▽ –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ◁ –  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ▽ –  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ (three-step process); □ –  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ● –  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ (three-step process); ★ –  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 40 кэВ; ◆ –  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 60 кэВ

Процессы отжига положительно заряженных центров вблизи канала оказывают влияние и на величину подвижности носителей заряда в подпороговой области ВАХ МОП-транзистора, где основной вклад в эффективную поперечную подвижность вносит рассеяние на кулоновских центрах, и, как следствие, на диффузионный подпороговый ток сток-исток паразитного биполярного транзистора. Отсутствие центров, притягивающих кулоновским взаимодействием электроны в р-область базы приводит также к снижению тока паразитного  $n^+ \text{-p-n}^-$  биполярного транзистора.

## Заключение

Установлено, что при трехстадийном процессе имплантации ионов азота и БТО при суммарной дозе  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в диапазоне напряжений от -2 В до -10 В происходит снижение токов утечки сток-исток ДМОП-транзисторов, обусловленное отжигом генерационных центров в р-области кармана. При проведении трехстадийного процесса азотирования для суммарной дозы ИИ  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  увеличение токов утечки по сравнению как с контрольными, так и со всеми исследовавшимися приборами обусловлено неполным отжигом радиационных дефектов при данных режимах ионной имплантации и быстрого термического отжига. Проведение дополнительной ИИ азота в диапазоне доз  $1 \cdot 10^{13} - 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  при изготовлении силовых МОП транзисторов позволяет снизить величину тока сток-исток в подпороговой области как при одностадийном, так и при трехстадийном процессах имплантации и отжига. Максимальный эффект наблюдается для суммарной дозы ионной имплантации  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  как для одностадийного режима обработки, так и для трехстадийного. При снижении напряжения на затворе различие между приборами, изготовленными с дополнительной операцией ионной имплантации

азота, и контрольными образцами усиливается вследствие увеличения вклада диффузионного тока МОП-транзистора.

## Библиографические ссылки

1. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП транзисторов. Москва: Техносфера; 2011. 800 с.
2. Nam I.-H., Sim J.S., Hong S.I., Park B.-G., Lee S.-W., Kang M.-S. et al. Ultrathin gate oxide grown on nitrogen-implanted silicon for deep sub-micron CMOS transistors. IEEE Transactions on Electron Devices 2001; 48(10): 2310-2316.
3. Schroder D.K. Carrier lifetimes in silicon IEEE transactions on Electron Devices 1997; 44(1): 160-170 p.
4. Fleetwood D.M. Defects in microelectronic materials and devices. CRC press; 2009. 753 p.

## References

1. Krasnikov G.Ya. Konstruktivno-tehnologicheskie osobennosti submikronnyh MOP tranzistorov [Design and technological features of submicron MOS transistors]. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 800 p. (In Russian)
2. Nam I.-H., Sim J.S., Hong S.I., Park B.-G., Lee S.-W., Kang M.-S. et al. Ultrathin gate oxide grown on nitrogen-implanted silicon for deep sub-micron CMOS transistors. IEEE Transactions on Electron Devices 2001; 48(10): 2310-2316.
3. Schroder D.K. Carrier lifetimes in silicon IEEE transactions on Electron Devices 1997; 44(1): 160-170 p.
4. Fleetwood D.M. Defects in microelectronic materials and devices. CRC press; 2009. 753 p.

## УСТОЙЧИВОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ К БЛИСТЕРИНГУ И ФЛЕКИНГУ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ОТЖИГЕ

В.В. Пилько, В.В. Пилько

*Белорусский государственный университет,  
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,  
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, pilkow@mail.ru, pilkowladimir@gmail.com*

Изложены результаты исследования устойчивости сплавов алюминия, сталей и карбида кремния к блистерингу и флекингу при облучении ионами гелия с энергией 500 КэВ в диапазоне доз от  $10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и постимплантационном отжиге. Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов. Образцы стали-3, нержавеющей сталей, сплава Д16Т и карбида кремния облучены ионами гелия. Методами растровой электронной микроскопии и оптической микроскопии в сочетании с интерференцией изучена структура поверхностных слоев облученных материалов непосредственно после облучения, и после термического отжига при температурах от 300 до 750 °С. Определены дозовые и температурные диапазоны устойчивости к блистерингу и флекингу для всех изученных материалов. Рассмотрены основные виды нарушений структуры материалов.

**Ключевые слова:** имплантация; гелий; материал; блистеринг; флекинг.

## RESISTANCE OF STRUCTURAL MATERIALS TO BLISTERING AND FLAKING DURING IMPLANTATION OF HIGH-ENERGY HELIUM IONS AND ANNEALING

Vladimir Pilko, Vladimir Pilko

*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus,  
pilkow@mail.ru, pilkowladimir@gmail.com*

The results of a study of the stability of aluminum, steel, and silicon carbide alloys to blistering and flaking upon irradiation with helium ions with an energy of 500 keV in the dose range from  $10^{16}$  to  $3 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> and post-implantation annealing are presented. The calculation of the parameters of the process of implantation of light ions is performed. Samples of steel-3, stainless steels, alloy D16T and silicon carbide are irradiated with helium ions. Using scanning electron microscopy and optical microscopy in combination with interference, we studied the structure of the surface layers of irradiated materials immediately after irradiation, and after thermal annealing at temperatures from 300 to 750 °C. Dose and temperature ranges of resistance to blistering and flaking for all studied materials were determined. The main types of degradation of the structure of materials are considered.

**Keywords:** implantation; blistering; flaking; material; helium.

### Введение

К основным факторам, меняющим свойства конструкционных материалов атомных реакторов, относятся введение легких примесей и дефектообразование. Наиболее важными продуктами ядерных реакций трансмутации являются газообразные гелий и водород. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, существенно меняют процесс эволюции формирующихся радиационных дефектов, что, в ко-

нечном итоге, обуславливает изменение макроскопических свойств облучаемого материала (потеря пластичности, охрупчивание, вакансионное распухание, блистеринг и флекинг). Анализ состояния проблемы показывает, что, несмотря на значительные усилия исследователей ведущих исследовательских центров мира, необходимые уровни интенсивности эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты. Ключевой проблемой в материаловедческом

обеспечении современной ядерной энергетики и энергетики будущего является изучение состава и микроструктурной эволюции и их влияния на деградацию исходных физико-механических характеристик. Протяженность циклов разработки и внедрения этих материалов в настоящее время достаточно велика. Существенными факторами, сдерживающими разработку, являются большая длительность процесса испытаний и недостаточная изученность физических основ процессов радиационно-стимулированной деградации свойств. Условия облучения в экспериментах различных исследователей не стандартизованы, и это затрудняет сопоставление результатов. Методические основы анализа радиационной стойкости с помощью высокоэнергетичной ионной имплантации (ВИИ) изучены слабо, а данные, опубликованные в открытых информационных источниках зарубежными исследователями, имеют фрагментарный характер и не отличаются системным подходом. Таким образом, разработка метода ВИИ легких ионов и получаемые с ее помощью данные представляются с научной точки зрения актуальными и соответствующими мировому уровню. Разработка новых перспективных конструкционных материалов для ядерной энергетики позволит существенно повысить срок службы изделий реакторостроения.

### Результаты и их обсуждение

Для более точного планирования экспериментов по ионной имплантации вначале было проведено моделирование процесса имплантации ионов гелия в железо с помощью программы TRIM. Расчеты показали, что формы профилей распределения имплантированных атомов и генерированных вакансий можно хорошо аппроксимировать методами Пирсона [1]. Максимумы кривых распределения вакансий и внедренных атомов заглублены от поверхности более чем на 1 мкм уже при энергиях 500 кэВ, в то время как различие положений максимумов незначительно

(на уровне 0.1 мкм), и можно предположить, что вакансионный максимум может послужить эффективным стоком для имплантированных атомов. На основании расчетов можно провести некоторые оценки эффективности воздействия ионной имплантации в сравнении с реакторным облучением материалов. При дозе имплантации на уровне  $3 \cdot 10^{17}$  атом/см<sup>2</sup> концентрация примеси в области максимума распределения близка к  $1 \cdot 10^{22}$  атом/см<sup>3</sup>.

Табулированное в [2] значение плотности для Fe составляет  $8.5 \cdot 10^{22}$  атом/см<sup>3</sup>. Таким образом, максимальная концентрация примеси составляет 9.5 ат.%. Это значение превышает величину равновесного предела растворимости более чем на 2 порядка величины.

Концентрация атомов – продуктов реакций трансмутации в реакторных материалах измеряется в единицах appm (atom part per million), т.е., в количестве атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала. Поступление He в материал выгорядки активной зоны реактора ВВЭР-1000 составляет 2400-3000 appm.He/10 лет. Таким образом, по критерию количества внедренных в материал атомов, имплантация доз выше  $1 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup> превосходит реальное поступление примесей в реакторные материалы за период эксплуатации. При расчетной дозе имплантации количество генерированных вакансий в области максимума их распределения равно  $3 \cdot 10^{24}$  см<sup>-3</sup>. Для количества атомарных смещений это дает в условиях расчетов значение 35.3 смещений на атом.

Интенсивность генерации радиационных дефектов в радиационном материаловедении принято характеризовать количеством смещений на атом в единицу времени (сна/время). Для большинства современных реакторов (ВВЭР, PWR, BWR) эта величина лежит в диапазоне от 0.05 до 0.1 сна за 40 лет. Для активных элементов реакторов на быстрых нейтронах и перспективных моделей реакторов эта вели-

чина может достигать 100-200 сна/год.

Можно утверждать, что, по критерию количества смещенных атомов, имплантация доз выше  $1 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup> превосходит реальное значение для современных реакторов и сравнимо с жесткими условиями эксплуатации.

Суммируя изложенное выше, можно сделать заключение, что имплантация доз, превышающих  $1 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup> эффективно моделирует процесс реальной эксплуатации реакторных материалов. Наиболее адекватное воссоздание реальных температурных условий достижимо при «горячей имплантации», однако, первым приближением может служить постимплантационный отжиг.

Ввиду того, что основной интерес для практических конструкционных приложений механики представляют макроструктурные трансформации, дефекты материала визуализировали методами оптической, интерференционной и растровой микроскопии.

В работе [3] показано, что для хрупких материалов с направленными ковалентными связями при имплантации легких ионов может быть введено понятие пороговой дозы блистеринга, визуализируемое методами оптической микроскопии и дифракции. Возможность распространения разработанного подхода на случай облученных легкими ионами металлов продемонстрирована в работе [4]. Исследованию подверглись как материалы, близкие к модельным (сталь-3, Zr), так и широко распространенные конструкционные стали и сплавы (12X18H9T, ЭИ847, Д16Т) и карбид кремния.

Для точного определения пороговой дозы блистеринга имплантация ионов гелия произведена с шагом наращивания дозы  $10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>, а отжиг – с шагом 40°C. Результаты обобщены на диаграмме, представленной на рис. 1.

На рис. 2-5 представлены основные примитивные виды изменений структуры образцов, возникающие при имплантации и отжиге и регистрируемые методом оптической

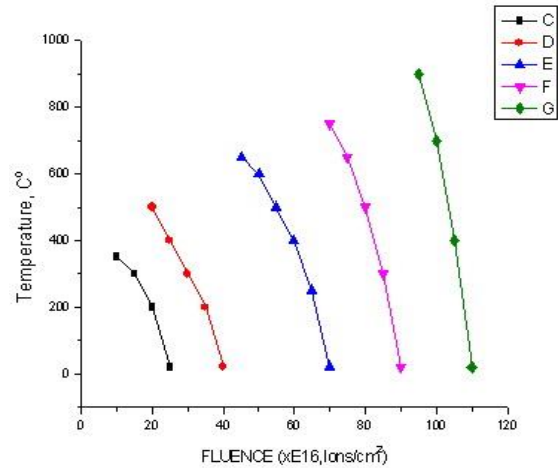


Рис. 1. Границы областей устойчивости объектов исследования к образованию блистеров и флекингу в зависимости от дозы имплантации и температуры отжига при унифицированных параметрах имплантации ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ. С – сплав Д16Т, D – Zr, E – сталь 12X18H9T, F – сталь ЭИ-847, G – поликристаллический SiC

Fig. 1. Boundaries of the stability areas for research samples to blistering and flaking effects versus implantation fluence and annealing temperature in unified implantation conditions: 500 keV He<sup>+</sup> ions. C – D16 alloy, D – Zirconium, E – stainless steel 12X18H10T, F – steel a314, G – polycrystalline SiC

микроскопии «на отражение».

На рис. 2 отображена типичная граница раздела облученной и необлученной областей сплава Д16Т. Заметно, что в данном материале со сниженной пластичностью преобладает хрупкое разрушение по границам зерен. Линейный размер элементов контраста тождественен размеру зерна. Типичные структуры, представленные на рис. 3-4, свидетельствуют о приближении формы блистеров к полусферической либо округлой в случаях пластичного материала.

Для твердых материалов с микродисперсным резко оgranенным зерном форма блистеров и областей флекинга на стадии зарождения повторяет форму кристаллитов исходного материала. На рис. 3, полученном с неоднородно легированного участка можно одновременно наблюдать начальные стадии зарождения, роста и сегрегации макродефектов в облученной и отожженной стали ЭИ-847 при имплантации дозой, находящейся на границе областей устойчивости материала. Можно от-



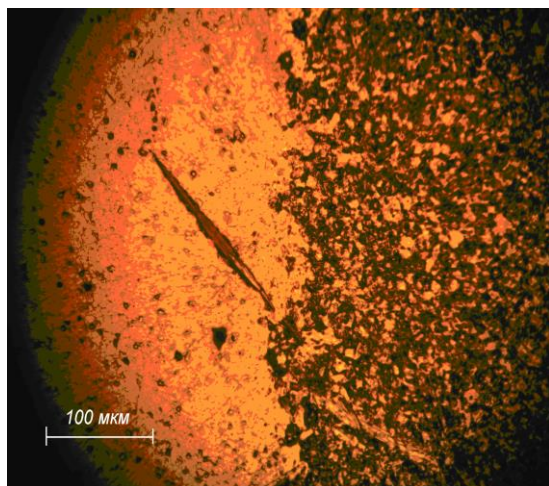


Рис. 2. Оптическая микрофотография границы раздела необлученного (слева) и облученного ионами  $\text{He}_2^+$  дозой  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией 400 кэВ и отожженного при 350 °С образца сплава Д16Т

Fig. 2. Optical microimage of abrupt boundary between initial and implanted with 400 keV  $\text{He}^+$  ions regionsof D16 alloy. Fluence  $2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, annealing temperature 350 °C

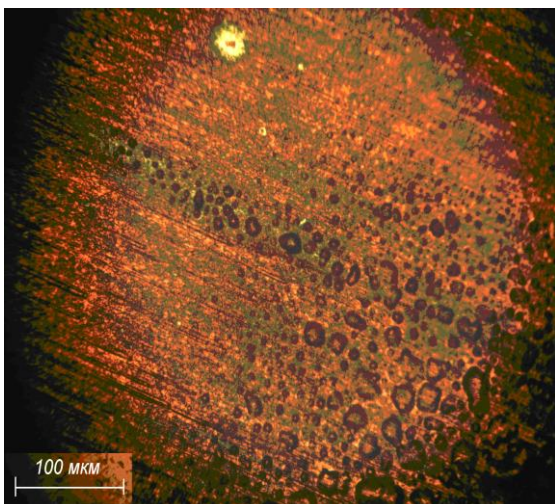


Рис. 3. Оптическая микрофотография облученного ионами  $\text{He}^+$  дозой  $(3-5) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией 500 кэВ и отожженного при 750 °С образца стали ЭИ-847

Fig. 3. Optical microimage of 500 keV  $\text{He}^+$  implanted and annealed at 750 °C sample of a314 steel

метить, что оптическая микроскопия позволяет уверенно регистрировать наличие блистеров с размером на уровне десятка микрометров. При этом заметно, что процесс блистеринга ускорен в предеформированных областях образца. Обнаруженный эффект является крайне существенным для технологии реакторостроения,

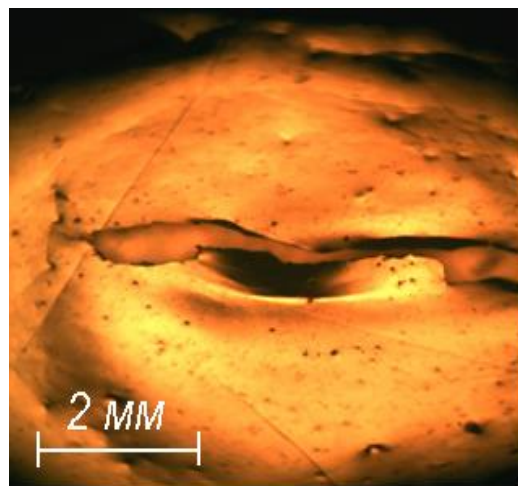


Рис. 4. Оптическая микрофотография крупного расправшегося блистера в имплантированной гелием стали 12X18H9T после отжига 550 °С, 5 мин  
Fig. 4. Optical microimage of large opened up blister in  $\text{He}^+$  implanted and annealed at 550 °C during 5 min. 12X18H9T steel sample

однако, выходит за рамки настоящей работы и станет предметом последующих исследований. Основные результаты настоящей работы базируются на исследовании объектов с минимальной остаточной деформацией. Результат сегрегации макродефектов также успешно регистрируется оптической методикой.

К примеру, на рис. 4 представлена оптическая микрофотография одного крупного расправшегося блистера в имплантированной гелием нержавеющей стали после отжига при температуре 550°С в течение 5 мин. Фотография иллюстрирует процесс выделения внедренного гелия на глубоко-залегающих вакансионных комплексах, созданных ионным облучением. Очевидно, что в данном случае поверхность материала не является эффективным стоком для дефектов.

Краткий обзор примитивов, регистрируемых оптическим методом, можно завершить примером возникновения «Smart Cut» – областей при сверхвысоких дозах имплантации, представленным на рис. 5.

Интерферометрические измерения толщины срезаемого слоя хорошо согласуются с расчетными величинами проективного пробега ионов гелия и глубиной залегания максимума распределения де-

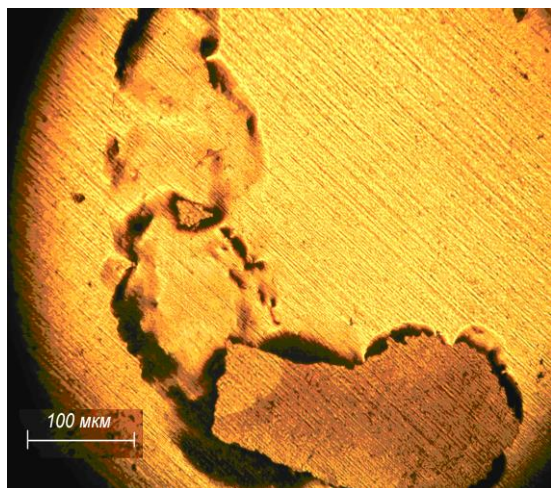


Рис. 5. Оптическая микрофотография облученного ионами  $\text{He}^+$  дозой  $1.5 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией 500 кэВ образца стали 12Х18Н9Т

Fig. 5. Optical microimage of 500 keV  $\text{He}^+$  implanted with fluence  $1.5 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> 12Х18Н9Т steel sample

фектов. Это подтверждает сделанное ранее предположение об эффективности формируемых захороненных комплексов дефектов как стока внедренной примеси. Поверхностный сток в данном случае малоэффективен.

### Заключение

Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов и облучение образцов стали-3, нержавеющей сталей, сплава Д16 и карбида кремния ионами водорода и гелия с энергией 200-500 кэВ в диапазоне доз от  $10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Методом оптической микроскопии в сочетании с дифракцией изучена структура

поверхности облученных материалов непосредственно после облучения, и после термического отжига при температурах от 300 до 750 °С. На основании исследований можно сделать вывод о возможности и целесообразности экспрессной сравнительной оценки стойкости различных материалов к облучению методом высокоэнергетической имплантации легких ионов, отжига и последующей оптической микроскопии.

### Библиографические ссылки/ References

1. Komarov F., Kamyshan A., Pilko V., Grishin P. Mater. of the 9<sup>th</sup> Intern. Conf. «Ion Implantation and other applications of ions and electrons». (June 25 – 28, 2012), Kazimierz Dolny (Poland); 2012. P. 75.
2. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A. Backscattering spectrometry. New York-San Francisco-London: Academic Press; 1978. 344 p.
3. Pilko V.V., Komarov F.F., Budzynski P. Structure and hardness evolution of silicon carbide epitaxial layers irradiated with  $\text{He}^+$  ions. *Acta Physica Polonica A* 2018; 20: 109-113.
4. Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Konstantinov S.V., Pilko V.V. Phase-structural State and Radiation Resistance of Nanostructured (TiHfZrVNb)N Coatings. New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation: 10th International Conference. (June 27–30, 2017), Zakopane, Poland: conference proceedings, Zakopane, Poland; editorial board: T.N. Koltunowicz. Zakopane; 2017. P. 113.



## ЭВОЛЮЦИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИОБИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.Н. Пименов<sup>1)</sup>, И.В. Боровицкая<sup>1)</sup>, А.С. Демин<sup>1)</sup>, Н.А. Епифанов<sup>1), 2)</sup>, С.В. Латышев<sup>1), 3)</sup>,  
С.А. Масляев<sup>1)</sup>, Е.В. Морозов<sup>1)</sup>, И.П. Сасиновская<sup>1)</sup>, Г.Г. Бондаренко<sup>2)</sup>, А.И. Гайдар<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр. 49,  
119334 Москва, Россия, pimval@mail.ru, symp@imet.ac.ru, casha@bk.ru,  
mophix94@gmail.com, maslyaev@mail.ru, lieutenant@list.ru, porfirievna@mail.ru

<sup>2)</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Россия, gbondarenko@hse.ru

<sup>3)</sup>Московский технический университет связи и информатики,  
ул. Авиамоторная 8а, 111024 Москва, Россия, latyshevsv@rambler.ru

<sup>4)</sup>Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий,  
ул. Малая Пионерская 12, 115054 Москва, Россия, niipmt@mail.ru

Представлены результаты исследования состояния поверхностного слоя ниобия после воздействия импульсных потоков ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) в установке Плазменный фокус (ПФ). Плотность мощности потоков ИГ составляла  $q_i \sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, длительность импульсов  $\tau_i \approx 30 - 50$  нс; для потоков ГП эти параметры равны  $q_p \sim 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\tau_p \approx 100$  нс.

При воздействии указанных потоков энергии происходила эрозия материала ионно-атомным механизмом испарения. В центральной части зоны облучения под действием наиболее высокоэнергичных потоков ИГ и ГП этот процесс протекал несколько более интенсивно. Толщина слоя, испаряемого за один импульсный разряд, составляла  $\sim 0.1$  мкм и была примерно такая же, как у вольфрама при воздействии на него ионов дейтерия и дейтериевой плазмы в близких условиях облучения.

После импульсного воздействия на образцы Nb радиационных потоков наблюдается, помимо эрозии, плавление поверхностного слоя с образованием волнообразного рельефа поверхности, содержащей газонаполненные блистеры, а также блистеры с разрушенными оболочками. Происхождение блистеров связано с формированием комплексов на основе соединения имплантированного гелия с вакансиями и атомами примесей внедрения (С, О, N и др.) и последующим их ростом и коагуляцией в жидкой фазе, которая возникала при расплавлении поверхностного слоя Nb падающими импульсными потоками энергии.

Во многих участках облученного поверхностного слоя наблюдаются микротрещины, образованные под действием термических напряжений, развивающихся на стадии охлаждения и кристаллизации жидкой фазы. Часть микротрещин находится в зоне расположения блистеров, другая часть совпадает с линиями скольжения материала, возникающими под действием высокоскоростной пластической деформации. Сетка таких микротрещин создает на поверхности Nb блочную структуру.

В облученном поверхностном слое ниобия обнаружены зоны столбчатых кристаллов и ячеистая микроструктура поверхности, в которой размер ячеек составляет  $\sim 100-200$  нм. Численным моделированием показано, что в указанных зонах затвердевание расплава протекало посредством направленной кристаллизации с высокой скоростью, которая вблизи облученной поверхности достигала  $\sim 35$  м/с.

**Ключевые слова:** импульсные потоки; гелиевая плазма; ионы гелия; плазменный фокус.

## EVOLUTION OF THE STATE OF THE SURFACE LAYER OF NIOBIUM UNDER IMPACT OF PULSE BEAM-PLASMA FLOWS

V.N. Pimenov<sup>1)</sup>, I.V. Borovitskaya<sup>1)</sup>, A.S. Demin<sup>1)</sup>, N.A. Epifanov<sup>1), 2)</sup>, S.V. Latyshev<sup>1), 3)</sup>,  
S.A. Maslyaev<sup>1)</sup>, E.V. Morozov<sup>1)</sup>, I.P. Sasinovskaya<sup>1)</sup>, G.G. Bondarenko<sup>2)</sup>, A.I. Gaidar<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, 49 Leninsky Ave.,  
119334 Moscow, Russia, pimval@mail.ru, symp@imet.ac.ru, casha@bk.ru,  
mophix94@gmail.com, maslyaev@mail.ru, lieutenant@list.ru, porfirievna@mail.ru

<sup>2)</sup>National Research University «Higher School of Economics»,  
20 Myasnitskaya Str., 101000 Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

<sup>3)</sup>*Moscow Technical University of Communications and Informatics,  
8a Aviamotornaya Str., 111024 Moscow, Russia, latyshevsv@rambler.ru*  
<sup>4)</sup>*Research Institute of Advanced Materials and Technologies,  
12 Malaya Pionerskaya Str., 115054 Moscow, Russia, niipmt@mail.ru*

The results of studying the state of the surface layer of niobium after exposure to pulsed fluxes of helium ions (*HI*) and helium plasma (*HP*) in the Plasma Focus (*PF*) setup are presented. The power density of the *HI* fluxes was  $q_i \sim 10^8$  W/cm<sup>2</sup>, the pulse duration was  $\tau_i \approx 30 - 50$  ns; for *HP* fluxes these parameters are  $q_p \sim 10^7$  W/cm<sup>2</sup> and  $\tau_p \approx 100$  ns.

Under the influence of these energy flows, the material was eroded by the ion-atomic mechanism of evaporation. In the central part of the irradiation zone, under the influence of the most high-energy flows of *HI* and *HP*, this process proceeded somewhat more intensively. The thickness of the layer evaporated in one pulse discharge was  $\sim 0.1$   $\mu$ m and was approximately the same as that of tungsten when exposed to deuterium ions and deuterium plasma under similar irradiation conditions.

After the pulsed action of radiation fluxes on Nb, in addition to erosion, the melting of the surface layer with the formation of a wave-like surface relief containing gas-filled blisters, as well as blisters with destroyed shells, is observed. The origin of blisters is associated with the formation of complexes based on the combination of implanted helium ions with vacancies and atoms of interstitial impurities (C, O, N, etc.) and their subsequent growth and coagulation in the liquid phase during the melting of the surface layer of Nb by pulsed energy flows.

In many areas of the irradiated surface layer, microcracks formed under the action of thermal stresses developing at the stage of crystallization of the liquid phase are observed. Part of the micro-cracks is located in the area of the blisters, the other part coincides with the sliding lines of the material that arise under the action of high-speed plastic deformation. A network of such microcracks creates a block structure on the Nb surface.

In the irradiated surface layer of niobium, zones of columnar crystals and a cellular micro-structure of the surface are found, in which the average cell size is  $\sim 100$  nm. Numerical modeling shows that in the indicated zones, the solidification of the melt proceeded through directional crystallization at a high speed, which reached  $\sim 35$  m/s near the irradiated surface.

**Keywords:** impulse flows; helium plasma; helium ions; plasma focus.

## Введение

Широкое применение ниобия в промышленности связано с его высокими физико-механическими и технологическими свойствами - пластичностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, малым сечением захвата тепловых нейтронов. Между тем воздействие на Nb мощных импульсных радиационных потоков - ионов, электронов, плазмы - изучено значительно меньше, чем для таких тугоплавких материалов, как вольфрам, молибден, ванадий и сплавы на их основе. Весьма мало сведений о повреждаемости и изменении структурного состояния поверхностных слоев (*ПС*) ниобия в условиях мощных импульсных воздействий потоков ионов и плазмы.

Целью данной работы было изучение рельефа облученной поверхности, процесса эрозии, повреждаемости и структурных превращений в *ПС* ниобия в условиях мощных импульсных воздействий пото-

ков ионов гелия и высокотемпературной гелиевой плазмы, генерируемых в установке Плазменный фокус (*ПФ*).

## Результаты и их обсуждение

Эксперименты по облучению образцов Nb импульсными потоками ионов гелия (*ИГ*) и гелиевой плазмы (*ГП*) проведены в установке ПФ «Вихрь» [1]. Облучаемые образцы располагались нормально к падающему потоку энергии. Длительность воздействия импульсов на образец-мишень для *ИГ* была  $\tau_i \approx 30-50$  нс, для *ГП*  $\tau_p \approx 100$  нс; плотность мощности *ИГ*  $q_i \sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, для *ГП*  $q_p \sim 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Количество импульсных воздействий *N* потоков *ИГ* и *ГП* на облучаемый образец варьировалось в пределах от *N* = 2 до *N* = 16.

Установлено, что после облучения поверхность Nb приобретает волнообразный рельеф, содержащий каплеобразные, в основном протяженные, фрагменты. Данная форма рельефа характерна для затвердевшего расплава *ПС*.

Наблюдается эрозия Nb (убыль массы при испарении ПС) под облучением. Наибольшая эрозия вследствие максимальной интенсивности потока ИГ имеет место в центральной части образца-мишени. Испарение Nb потоками ИГ и ГП происходило атомно-ионным механизмом, и толщина испаренного слоя за импульс составляла  $h \approx 0.05 - 0.1$  мкм. Численное моделирование процесса эрозии показало, что наблюдаемое снижение эрозии материала по мере смещения из центральной части образца Nb к периферии зоны облучения связано с уменьшением энергетической нагрузки на мишень. Если в центральной части зоны облучения она составляла  $\sim 10$  Дж/см<sup>2</sup>, то на ее периферии снижалась примерно в 1.5 раза.

При исследовании микроструктуры облученного ПС ниобия установлено наличие на поверхности большого количества блистеров двух видов – газонаполненных и с разрушенными оболочками (рис. 1).

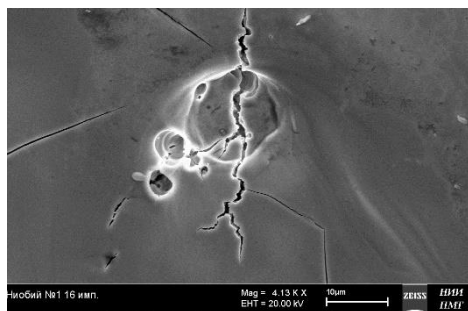


Рис. 1. Участок облученной поверхности Nb после 16 импульсных воздействий потоков ИГ и ГП  
Fig. 1. Area of the irradiated surface of Nb after 16 pulses of HI and HP fluxes

Образование блистеров связано с формированием комплексов имплантированного гелия с вакансиями и атомами примесей внедрения (С, О, N и др.) и дальнейшим их ростом и коагуляцией в расплаве ПС с увеличением числа импульсных воздействий потоков ИГ и ГП.

Как правило, в зоне расположения блистеров наблюдаются микротрещины (рис. 1), возникающие под действием термических напряжений на стадии затвердевания расплава ПС. Часть из них совпадает с линиями скольжения материала, которое

происходит в результате высокоскоростной пластической деформации. Совокупность таких микротрещин создает на поверхности Nb блочную структуру (рис. 2).

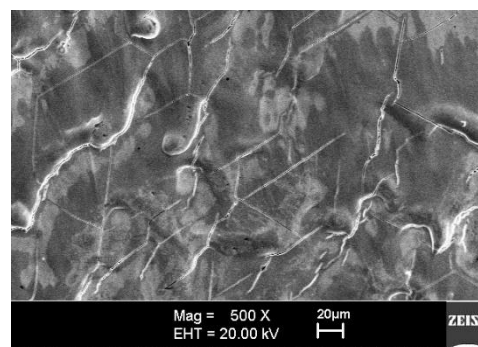


Рис. 2. Участок блочной структуры поверхности Nb после 16 воздействий потоков ИГ и ГП  
Fig. 2. The block structure of the Nb surface after 16 impacts of HI and HP fluxes

В ряде участков облученного поверхностного слоя ниобия обнаружены зоны столбчатых кристаллов и ячеистая микроструктура поверхности, в которой размер ячеек составляет  $\sim 100 - 200$  нм (рис. 3).

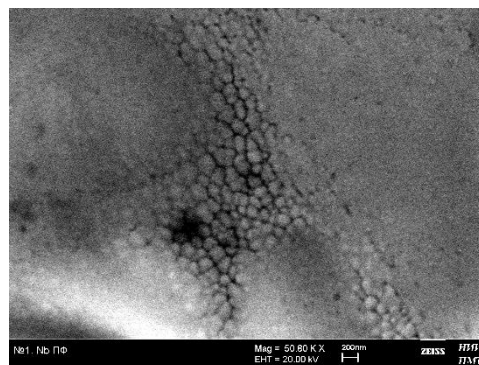


Рис. 3. Ячеистая микроструктура облученной поверхности Nb после 16 воздействий потоков ИГ и ГП  
Fig. 3. Cellular microstructure of the irradiated surface of Nb after 16 impacts of HI and HP fluxes

Численным моделированием показано, что в указанных зонах затвердевание расплава протекало посредством направленной кристаллизации с высокой скоростью, которая вблизи облученной поверхности достигала  $\sim 35$  м/с. Наблюдаемая ячеистая микроструктура указывает на то, что в некоторых участках перед фронтом кристаллизации создавалось переохлаждение, способствующее росту столбчатых кристаллов и формированию ячеистой мик-

роструктуры облученной поверхности.

### Заключение

В результате проведенных экспериментов и исследований определены основные факторы повреждаемости и эволюции микроструктуры поверхностного слоя ниобия при воздействии импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы в установке Плазменный фокус «Вихрь».

Показано, что в реализованном режиме облучения происходит эрозия поверхностного слоя, его расплавление и кристаллизация с высокой скоростью. Имплантация в материал ионов гелия способствует образованию блистеров вблизи облученной поверхности, часть из которых имеет разрушенные оболочки.

Отмечено образование в поверхностном слое микротрещин, возникающих под действием термических напряжений на стадии охлаждения и кристаллизации жидкой фазы.

Выявлены особенности в характере микроструктуры различных участков облученного поверхностного слоя Nb: в одних участках зафиксирована блочная структура поверхности, в других – наблюдаются ячеистая структура и столбчатые кристаллы.

В целом, полученные результаты указывают на целесообразность дальнейших исследований поведения ниобия в условиях мощных импульсных пучково-плазменных воздействий с целью оценки перспективности его использования в термоядерной энергетике.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00 и поддержана Международным Агентством по Атомной Энергии (грант IAEA CRP №23664).

### Библиографические ссылки

1. Грибков В.А., Боровицкая И.В., Демин А.С., Морозов Е.Н., Масляев С.А., Пименов В.Н. и др. Установка «Вихрь» типа Плазменный фокус для диагностики радиационно-термической стойкости материалов перспективных для термоядерной энергетики и аэрокосмической техники. *Приборы и техника эксперимента* 2020; (1): 75-83.

### References

1. Gribkov V.A., Borovickaya I.V., Demin A.S., Morozov E.N., Maslyaev S.A., Pimenov V.N., et al. The Vikhr plasma focus device for diagnosing the radiation-thermal resistance of materials intended for thermonuclear energy and aerospace engineering. *Instruments and Experimental Techniques* 2020; 63(1): 68-76.

## УПОРЯДОЧЕНИЕ НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫХ СПИНОВЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНОВ В РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗАХ

Н.А. Поклонский<sup>1)</sup>, И.А. Свито<sup>1)</sup>, С.А. Вырко<sup>1)</sup>, О.Н. Поклонская<sup>1)</sup>, А.И. Ковалев<sup>1)</sup>,  
А.К. Мартьянов<sup>2)</sup>, М.В. Козлова<sup>3)</sup>, А.В. Хомич<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, poklonski@bsu.by, kovalevai@bsu.by

<sup>2)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, art.martyanov@gmail.com

<sup>3)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>4)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, alex-khomich@mail.ru

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы процессы аморфизации и графитизации алмазов при их облучении быстрыми реакторными нейтронами. Исследовано влияние восстановительных отжига на спектры КРС облученного нейтронами природного алмаза с максимально высоким докритическим уровнем радиационного повреждения. Магнитные измерения кристаллических зерен природного алмаза до и после облучения быстрыми нейтронами показали, что трансформации в спектрах КРС сопровождаются увеличением магнитной восприимчивости и переходом из диамагнитного в ферромагнитное состояние с температурой Кюри-Вейсса  $\approx 100$  К. Дана оценка энергии обменного магнитного взаимодействия некомпенсированных спинов  $\approx 1.1$  мэВ. Обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости  $\chi(B)$  облученных зерен природного алмаза при температуре 1.7 К.

**Ключевые слова:** облучение быстрыми нейтронами; зерна природного алмаза; ферромагнитное упорядочение некомпенсированных спинов; магнитный момент.

## ORDERING OF UNCOMPENSATED SPIN MOMENTS OF ELECTRONS IN IRRADIATION-MODIFIED DIAMONDS

N.A. Poklonski<sup>1)</sup>, I.A. Svito<sup>1)</sup>, S.A. Vyrko<sup>1)</sup>, O.N. Poklonskaya<sup>1)</sup>, A.I. Kovalev<sup>1)</sup>,  
A.K. Martyanov<sup>2)</sup>, M.V. Kozlova<sup>3)</sup>, A.V. Khomich<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
poklonski@bsu.by, kovalevai@bsu.by

<sup>2)</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS,  
38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia, art.martyanov@gmail.com

<sup>3)</sup>Lomonosov Moscow State University,  
1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>4)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,  
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia, alex-khomich@mail.ru

The processes of amorphization and graphitization of natural diamonds during their irradiation with fast reactor neutrons were studied by the method of Raman spectroscopy. The effect of restorative annealing runs on the Raman spectra of neutron-irradiated natural diamond with the highest subcritical level of radiation damage was studied. Magnetic 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 the magnetic susceptibility and a transition from a diamagnetic to a ferromagnetic state with a Curie–Weiss temperature  $\approx 100$  K. The energy of the exchange magnetic interaction of uncompensated spins is estimated to be  $\approx 1.1$  meV. A hysteresis of the magnetic susceptibility  $\chi(B)$  of irradiated natural diamond grains at a temperature of 1.7 K is observed.

**Keywords:** irradiation with fast neutrons; natural diamond grains; ferromagnetic ordering of uncompensated spins; magnetic moment.

## Введение

Редко какой из химических элементов имеет такое разнообразие свойств, иногда прямо противоположных, которые присущи углероду [1]. Чистые, беспримесные кристаллы алмаза и графита не обладают свойствами постоянного магнита, однако консолидированные дефекты их кристаллической структуры с нескомпенсированными магнитными моментами электронов [2] могут вести себя как очаги ферромагнитной фазы. Атомы углерода обладают склонностью к изменению типа гибридизации своих валентных орбиталей. Так, в работе [3] теоретически предсказано наличие ферромагнетизма у полностью углеродных образцов, у которых доли  $sp^3$ - и  $sp^2$ -углерода составляют по 50%.

Ферромагнетизм с температурой Кюри около 500 К был обнаружен в ультратонких слоях Q-углерода с преимущественно аморфной структурой [4], который образуется при «расплавлении» и быстром охлаждении алмаза после воздействия лазерных импульсов наносекундной длительности. Доля  $sp^3$ -углерода в Q-углероде составляет от 75 до 85%, а остальные атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [4]. Недавно при измерениях на СКВИД-магнетометре подтвержден ферромагнетизм в напыленной в высокочастотном разряде углеродной пленке [5], который также объяснен изменениями соотношения  $sp^2/sp^3$ -углерода.

Алмаз считается перспективным материалом высокотемпературной электроники и спинтроники. Слабые спин-орбитальные и сверхтонкие взаимодействия в алмазе способствуют большой длине диффузии и времени когерентности электронного спина и, следовательно, создают необходимые условия для манипуляции спином. Облучение алмазов быстрыми реакторными нейтронами, модифицирующими их свойства по всему объему, является одним из путей формирования магнитного состояния в алмазах. В работе [6] методом стационарного электронного спинового резонанса (ЭСР) в облученной реактор-

ными нейтронами (флюенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) пластинке поликристаллического осажденного из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) алмаза при комнатной температуре в отсутствие подсветки обнаружены метастабильные спиновые состояния (типа спинового стекла).

Цель работы – исследовать влияние облучения быстрыми реакторными нейтронами на комбинационное рассеяние света (КРС) и магнитное состояние кристаллических зерен природных алмазов.

## Материалы и методы исследования

В работе исследованы магнитные и оптические свойства природных и CVD алмазов, облученных быстрыми нейтронами в ядерных реакторах Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [7] и в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М Института физики металлов УрО РАН [8], а также имплантированных ионами гелия на ускорителе ионов «High Voltage Engineering Europa B.V.». Измерения спектров КРС выполнялись при лабораторных условиях на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 нм. Магнитные измерения в диапазоне индукции магнитного поля от  $-8$  до  $8$  Тл проводились на установке High Field Cryogen Free Measurement System с приставкой Vibrating Sample Magnetometer (Cryogenic Ltd.). Развертка индукции магнитного поля  $B$  осуществлялась со скоростью до  $0.5$  Тл/мин. Очистка исходных и облученных зерен природного алмаза (по 113 штук каждого типа, средний диаметр зерна  $\approx 0.5$  мм) от магнитных загрязнений на поверхности осуществлялась в кварцевой пробирке (последовательно наполняемой спиртом и дистиллированной водой), помещенной в наполненную водой ультразвуковую ванну ПСБ-1335-05 «Экотон». Время обработки зерен алмаза в каждой жидкости при лабораторных условиях составляло 10 мин. Принимались и другие меры для исключения воз-

можных источников магнитного загрязнения зерен алмаза (см., например, [9]).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС модифицированных радиацией зерен природных алмазов и пластинок CVD алмазов. По мере повышения степени радиационного повреждения алмазный пик вблизи  $1332\text{ см}^{-1}$  уширяется и исчезает из спектра КРС, в низкочастотной области которого доминирует широкая структурная полоса, обусловленная эффектом конфайнмента фононов в частично аморфизованном алмазе [10], а в высокочастотной – полосы, обусловленные колебаниями уединенных точечных дефектов и их комплексов [11].

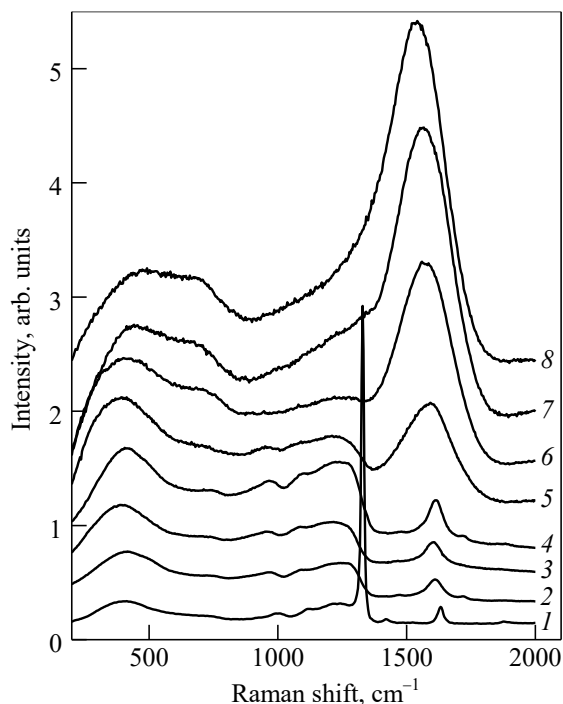


Рис. 1. Спектры КРС природных и CVD алмазов, облученных быстрыми реакторными нейтронами флюенсами  $\Phi$  ( $\text{см}^{-2}$ )  $3 \cdot 10^{18}$  (1),  $1 \cdot 10^{19}$  (2),  $2 \cdot 10^{19}$  (3),  $1 \cdot 10^{20}$  (4),  $3 \cdot 10^{20}$  (5),  $5 \cdot 10^{20}$  (6) и имплантированных ионами гелия с суммарной дозой ( $\text{см}^{-2}$ )  $1 \cdot 10^{17}$  (7) и  $2.5 \cdot 10^{17}$  (8). Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали  
Fig. 1. Raman spectra of natural and CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons with fluences  $\Phi$  ( $\text{см}^{-2}$ )  $3 \cdot 10^{18}$  (1),  $1 \cdot 10^{19}$  (2),  $2 \cdot 10^{19}$  (3),  $1 \cdot 10^{20}$  (4),  $3 \cdot 10^{20}$  (5),  $5 \cdot 10^{20}$  (6) and implanted with helium ions with a total dose ( $\text{см}^{-2}$ )  $1 \cdot 10^{17}$  (7) and  $2.5 \cdot 10^{17}$  (8). For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

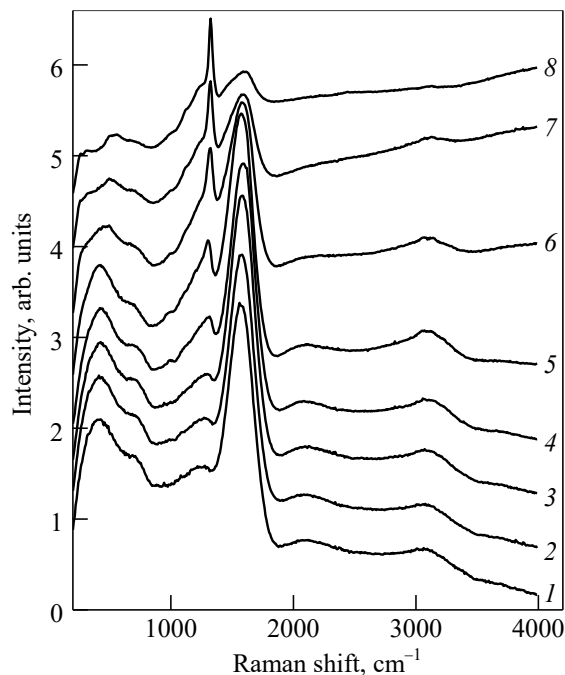


Рис. 2. Типичные спектры КРС природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами флюенсом  $5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$  до (1) и после отжига в течение 1 часа при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 270 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5), 900 (6), 935 (7) и 990 (8)  
Fig. 2. Typical Raman spectra of natural diamond irradiated with fast reactor neutrons with fluence of  $5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$  before (1) and after annealing for 1 hour under temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ): 270 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5), 900 (6), 935 (7) and 990 (8)

С увеличением уровня радиационного повреждения интенсивность большинства дефектных полос в спектрах КРС насыщается [11], за исключением полосы « $1640\text{ см}^{-1}$ » [12], максимум которой смещается к низким частотам вплоть до  $1580\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 6). При достижении критического уровня радиационного повреждения алмаза [10] (рис. 1, спектры 7 и 8) максимум этой полосы смещается на  $1567$  и  $1542\text{ см}^{-1}$  соответственно. Одновременно из спектров КРС исчезают особенности, связанные с конфайнментом фононов в алмазе [10]. Для изучения магнитных свойств радиационно-поврежденного алмаза были выбраны образцы со спектрами КРС близкими к спектру 6 на рис. 1, т. е. имеющие максимально высокий докритический уровень радиационного повреждения. Такие образцы в результате отжига восстанавливают структуру алмаза (пик на  $\approx 1325\text{ см}^{-1}$ ; рис. 2, спектры 6-8).



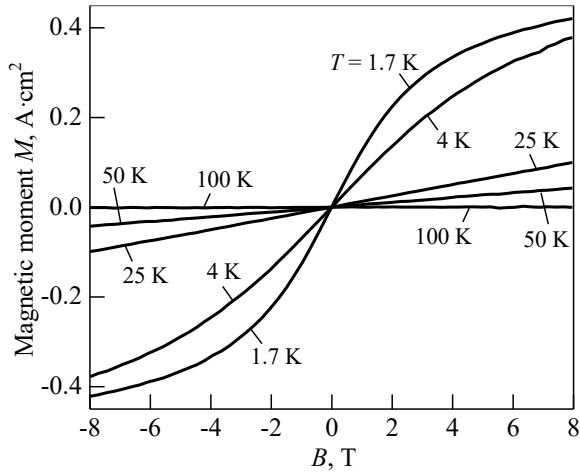


Рис. 3. Магнитный момент  $M$  зерен природного алмаза (113 штук), облученных быстрыми реакторными нейтронами ( $\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ). Абсолютные температуры  $T$  измерений указаны на рисунке.  
Fig. 3. Magnetic moment  $M$  of natural diamond grains (113 pieces) irradiated with fast reactor neutrons ( $\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ). The measurement absolute temperatures  $T$  are shown in the figure.

На рис. 3 показаны результаты измерений магнитного момента  $M$  облученных быстрыми нейтронами зерен природного алмаза (113 штук, средний диаметр зерна  $\approx 0.5 \text{ мм}$ ) в зависимости от индукции  $B$  магнитного поля в диапазоне температур от 1.7 до 100 K. Необлученные зерна алмаза были диамагнитными, что согласуется с данными [13, 14]. Согласно [13], магнитная восприимчивость необлученного природного алмаза (в единицах СИ [15]) равна  $\chi_{\text{SI}} = 4\pi\chi_{\text{cgs}} = -(1.9-2.1) \cdot 10^{-6}$ . В [14] для  $T = 100-293 \text{ K}$  дано значение удельной магнитной восприимчивости природного алмаза  $\chi_p = -6.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ; учитывая плотность необлученных зерен алмаза  $\rho_{\text{vir}} = 3.515 \text{ г/см}^3$  [16], имеем (в единицах СИ)  $\chi = \rho_{\text{vir}}\chi_p = -2.2 \cdot 10^{-6}$ .

Согласно [17], энергия обменного взаимодействия нескомпенсированных спинов  $J = 2k_B\Theta/z$ . Для числа геометрических соседей в случайной системе  $z \approx 15.47$  [18] и температуры Кюри–Вейсса  $\Theta = 100 \text{ K}$  (при которой магнитный момент облученного алмаза равен нулю; см. рис. 3) имеем значение  $J \approx 1.1 \text{ мэВ}$ . Отметим, что наблюдаемая температура Кюри–Вейсса  $\Theta$  близка к температуре 92 K, наблюдавшейся в работе [19] для углеродной нанопены.

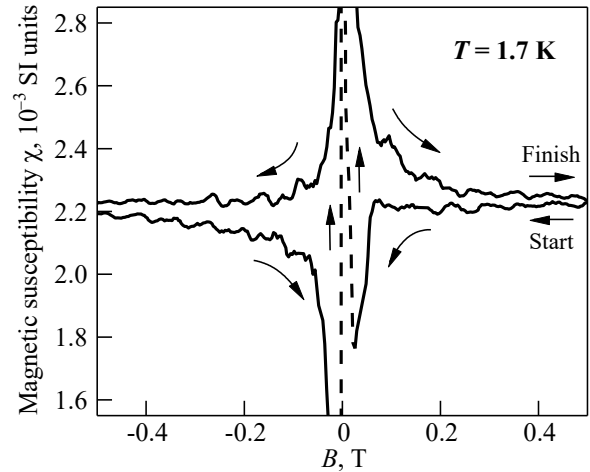


Рис. 4. Магнитная восприимчивость  $\chi = \mu_0 M / VB$  (в единицах СИ) природных зерен алмаза (113 штук,  $V = 7.4 \text{ мм}^3$ ), облученных быстрыми нейтронами ( $\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ). Температура измерения  $T = 1.7 \text{ K}$ . Стрелками показано сканирование магнитного поля (0.1 Тл/мин) от старта до финиша.  
Fig. 4. Magnetic susceptibility  $\chi = \mu_0 M / VB$  (in SI units) of natural diamond grains (113 pcs,  $V = 7.4 \text{ мм}^3$ ) irradiated with fast neutrons ( $\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ). Measurement temperature is  $T = 1.7 \text{ K}$ . Arrows show the magnetic field scanning (0.1 T/min) from start to finish.

На рис. 4 показаны зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  от  $B$  (рассчитанные из данных на рис. 3 по формуле  $\chi(B) = \mu_0 M / VB$ , где  $\mu_0$  – магнитная постоянная) для объема  $V \approx 7.4 \text{ мм}^3$  облученных нейтронами 113 зерен алмаза. Следуя работе [20] (для кристаллов  $p\text{-Ge:Ga,As}$ ), считаем, что гистерезис  $\chi(B)$  обусловлен нагреванием и охлаждением зерен при их перемагничивании. (В [20] изменение температуры кристаллов  $p\text{-Ge}$  оценивалось по изменению прыжковой электропроводности дырок по атомам Ga.) При температуре  $T > 50 \text{ K}$  гистерезис  $\chi(B)$  для облученных зерен алмаза не наблюдается.

Отметим, что по [21] диэлектрическая проницаемость (на частоте 10 кГц) облученных зерен увеличилась на  $\approx 53\%$ , а электрическая проводимость (на частоте 300 кГц) увеличилась в  $\approx 35$  раз по сравнению с необлученными зернами алмаза.

## Закключение

Исследованы спектры КРС и магнитное состояние алмазов, облученных быстрыми реакторными нейтронами докритическим

флюенсом. Особенности спектров докритически облученных алмазов объясняются конфайнментом фоонов. Исследовано влияние восстановительных отжига на КРС спектры зерен природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами с максимальным докритическим уровнем облучения. Измерен магнитный момент зерен природного алмаза, облученного реакторными нейтронами, при криогенных температурах. Установлено, что для наблюдающейся температуры Кюри–Вейсса  $\Theta \approx 100$  К перехода из ферромагнитного в диамагнитное состояние энергия обменного магнитного взаимодействия некомпенсированных спинов составляет  $J \approx 1.1$  мэВ. Обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости  $\chi(B)$  для облученных нейтронами зерен природного алмаза при температуре 1.7 К.

Работа поддержана грантами 20-52-04002 и 19-52-04008 РФФИ, грантом Ф21-137 БРФФИ, а также ГПНИ «Конвергенция-2025».

## Библиографические ссылки/ References

1. Brazhkin V.V. Interparticle interaction in condensed media: some elements are 'more equal than others'. *Phys. Usp.* 2009; 52(4): 369–376.
2. Poklonskaya O.N. Paramagnetism of CVD diamonds irradiated with neutrons. *Doklady NASB* 2013; 57(5): 49–54. (In Russian).
3. Ovchinnikov A.A., Shamovsky A.A. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 1991; 251: 133-140.
4. Narayan J., Bhaumik A. Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond. *J. Appl. Phys.* 2015; 118(25): 215303 (1-12).
5. Thakur B., Reddy S.S., Deshpande U.P., Amarendra G., Chakravarty S. Evidence of magnetism in RF magnetron sputtered deposited carbon films and investigation of its origin. *Carbon* 2019; 154: 485-496.
6. Poklonskaya O.N. Electron spin resonance of CVD diamonds irradiated with neutrons: state of spin glass. *BSU Bull.: Phys. Math. Inform.* 2013; (2): 60-65. (In Russian).
7. Nikolaenko V.A., Gordeev V.G. Diamond amorphization in neutron irradiation. *Radiat. Eff. Defect. S.* 1996; 139(3): 183-188.
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 (1-4).
9. Garcia M.A., Fernandez Pinel E., de la Venta J., Quesada A., Bouzas V., Fernández J.F. et al. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. *J. Appl. Phys.* 2009; 105(1): 013925 (1-7).
10. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166 (1-17).
11. Poklonskaya O.N., Khomich A.A. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *J. Appl. Spectrosc.* 2013; 80(5): 715-720.
12. Khomich A.A., Averin A.A., Poklonskaya O.N., Bokova-Sirosh S.N., Dzeraviah A.N., Khmel'nitsky R.A. et al. Features of the  $1640\text{ cm}^{-1}$  band in the Raman spectra of radiation-damaged and nano-sized diamonds. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019; 1400: 044017 (1-6).
13. Davydov S.Yu., Tikhonov S.K. Magnetic susceptibility of wide-gap semiconductors. *Semiconductors* 1996; 30(4): 375-376.
14. Novikov N.V. (ed.) *Fizicheskie svoystva almaza. Spravochnik* [Physical properties of diamond. Handbook]. Kiev: Naukova dumka; 1987. 192 p. (In Russian).
15. Garg A. The two cultures: SI and Gaussian units in electromagnetism. *Eur. J. Phys.* 2018; 39(4): 045205 (1-14).
16. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin: Springer; 2004. xiv+692 p.
17. Poklonski N.A., Dzeraviah A.N., Vyrko S.A., Zabrodskii A.G., Veinger A.I., Semenikhin P.V. Curie–Weiss behavior of the low-temperature paramagnetic susceptibility of semiconductors doped and compensated with hydrogen-like impurities. *AIP Adv.* 2021; 11 (5): 055016 (1-9).
18. Lavrik N.L., Voloshin V.P. Probability density of the distribution of nearest-neighbor molecules. *Russ. J. Phys. Chem. A* 1996; 70(6): 1062-1064.
19. Rode A.V., Gamaly E.G., Christy A.G., Fitz Gerald J.G., Hyde S.T., Elliman R.G. et al. Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. *Phys. Rev. B* 2004; 70(5): 054407 (1-9).
20. Egorov S.V., Zabrodskii A.G., Parfen'ev R.V. the nature of low-temperature hysteresis of hopping magnetoresistance in compensated Ge:Ga in the vicinity of the metal-insulator transition. *Semiconductors* 2004; 38(2): 192-196.
21. Kavaleu A.I., Gorbachuk N.I., Vyrko S.A., Poklonski N.A., Kozlova M.V., Dravin V.A. et al. Optical and electrical properties of crystalline natural and polycrystalline CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons / *Interaction of Radiation with Solids (IRS-2019): Proc. of the 13th Int. conf., Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019*. Minsk: BSU, 2019: 265-268. (In Russian).

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ge ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ Ba И ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba<sup>+</sup>

Д.А. Ташмухамедова<sup>1)</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1)</sup>, Е.С. Эргашов<sup>1)</sup>,  
М.Б. Юсупжанова<sup>1)</sup>, А.Н. Ураков<sup>1)</sup>, Р.М. Еркулов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,  
100095 Ташкент, Узбекистан

<sup>2)</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии наук  
Республики Узбекистан, 100125 Ташкент, Узбекистан, [ftmet@mail.ru](mailto:ftmet@mail.ru)

Впервые исследовано влияние адсорбции атомов Ba с толщиной  $\theta \leq 3 - 4$  монослоя и имплантации ионов Ba<sup>+</sup> с энергией  $E_0 = 0.5 - 2$  кэВ на плотность состояний электронов валентной зоны, параметров энергетических зон, эмиссионных и оптических свойств Ge (111). Показано, что при адсорбции атомов Ba с  $\theta = 1$  монослой значение термоэлектрической работы выхода  $\phi$  уменьшается на  $\sim 1.9$  эВ, а значение коэффициента вторичной электронной эмиссии  $\sigma_m$  и квантового выхода фотоэлектронов  $Y$  увеличивается в 1.5 – 2 раза. В случае имплантации ионов Ba<sup>+</sup> с  $E_0 = 0.5$  кэВ при дозе облучения  $D = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> плотность состояния валентных электронов и параметры энергетических зон резко изменяются; квантовый выход фотоэлектронов увеличивается в 2 и более раз.

**Ключевые слова:** ионная имплантация; эмиссионная эффективность; прогрев; аморфный слой.

## MODIFYING OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF Ge OF Ba ATOMS ADSORPTION AND IMPLANTATION OF Ba<sup>+</sup> IONS

D.A. Tashmukhamedova<sup>1)</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1)</sup>, Y.S. Ergashov<sup>1)</sup>,  
M.B. Yusupjanova<sup>1)</sup>, A.N. Urakov<sup>1)</sup>, R.M. Yorkulov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Tashkent state technical university, 100095 Tashkent, Uzbekistan

<sup>2)</sup>Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifova Academy of Sciences  
of the Republic of Uzbekistan, 100125 Tashkent, Uzbekistan, [ftmet@mail.ru](mailto:ftmet@mail.ru)

The effect of the adsorption of Ba atoms with a thickness of  $\theta \leq 3 - 4$  monolayers and the implantation of Ba<sup>+</sup> ions with an energy of  $E_0 = 0.5 - 2$  keV on the density of states of electrons in the valence band, the parameters of the energy bands, and the emission and optical properties of Ge (111) has been studied for the first time. It is shown that, upon adsorption of Ba atoms with  $\theta = 1$  monolayer, the value of the thermoelectric work function  $\phi$  decreases by  $\sim 1.9$  eV, and the value of the secondary electron emission coefficient  $m$  and the quantum yield of photoelectrons  $Y$  increases by a factor of 1.5 - 2. In the case of implantation of Ba<sup>+</sup> ions with  $E_0 = 0.5$  keV at an irradiation dose  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, the density of state of valence electrons and the parameters of the energy bands change sharply; the quantum yield of photoelectrons increases by a factor of 2 or more.

**Keywords:** ion implantation; emission efficiency; heating; amorphous layer.

### Введение

В настоящее время в различных приборах твердотельной электроники широко используются Si, Ge и наноструктуры на их основе. В частности, нанопазы и нанослои силицидов и германидов металлов имеют перспективы в создании СВЧ транзисторов и интегральных схем, а гетероструктуры Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si – в создании светодиодов, фотодетекторов, лазерных диодов, оптических и электронных при-

боров [1, 2]. В связи с этим в последние годы хорошо изучены состав, электронная и кристаллическая структура, эмиссионные и оптические свойства наноразмерных структур и слоев, созданных на основе элементарных и бинарных полупроводников. Эти гетеросистемы получены методами молекулярно-лучевой эпитаксии, газофазной эпитаксии и ионной имплантации [3-5].

Однако до настоящего времени не

имеется достоверных сведений и результатов экспериментальных и теоретических исследований, посвященных изучению физических свойств наноструктур германидов, полученных методом ионной имплантации.

Поэтому данная работа посвящена изучению состава и электронных свойств Ge (111), покрытого атомами Ва и имплантированного ионами  $Ba^+$  с энергией  $E_0 = 0.5$ – $5$  кэВ.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены УФЭС для Ge (111) n-типа, покрытого пленкой Ва разной толщины. По оси абсцисс отложена энергия связи  $E_{св}$  электронов (энергия отсчитывается от уровня Ферми чистого Рд). Здесь и в дальнейшем на всех кривых энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов использован один и тот же масштаб по вертикали, выбранный таким образом, что площадь под кривой пропорциональна величине квантового выхода электронов из образцов. Из рис. 1 видно, что на спектре чистого р-тип Ge (111) обнаруживаются явно выраженные особенности при энергиях  $-0.8$ ;  $-1.6$ ;  $-3.5$  и  $-5.1$  эВ. Наличие этих особенностей связано с возбуждением электронов из поверхностных состояний (ПС), а также из  $4p$ ,  $4s$  и гибридных  $4p + 4s$  уровней Ge (см. рис. 1, кривая 1). Для наглядности кривые смещены по вертикали.

При малых толщинах покрытий бария ( $\theta = 0.5 - 0.6$ ), когда еще в основном эмиттируются электроны из германия, на КЭР с ростом  $\theta$  наблюдаются следующие изменения: более четко выделяются все особенности Ge; начало спектра и пики, связанные с максимумами плотности состояний электронов в валентной зоне, смещаются в сторону меньших энергий; появляется новый пик в области  $E_{св} = -6$  эВ характерный для Ge, увеличивается ширина КЭР и возрастает квантовый выход фотоэлектронов. Изменение положений низкоэнергетического конца КЭР, очевидно, соответствует уменьше-

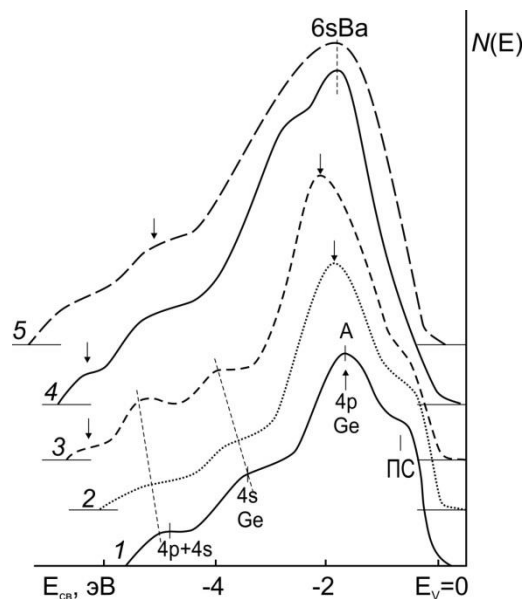


Рис. 1. УФЭС Ge (111) p-типа с пленкой бария толщиной  $\theta$ , монослой: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.6; 4 – 1.0; 5 – 2.0.  $h\nu = 10.8$  эВ

Fig. 1. UVPES Ge (111) p-type with a barium film of thickness  $\theta$ , monolayer: 1 - 0; 2 - 0.2; 3 - 0.6; 4 - 1.0; 5 - 2.0.  $h\nu = 10.8$  eV

нию  $\phi$ , а величина смещения пика А равна изменению изгиба зон. Рост  $Y$  обусловлен, главным образом, уменьшением работы выхода и увеличением изгиба зон. При дальнейшем увеличении толщины слоя бария (рис. 1, кривые 4, 5) интенсивность германиевых пиков, монотонно уменьшается и начинает формироваться структура, характерная для бария.

На рис. 2 приведены зависимости термоэлектронной работы выхода  $\phi$ , квантового выхода  $Y$  и максимальное значение коэффициента ВЭЭ  $\sigma_m$  от времени напыления для системы барий-германий. При этом за 1 монослой условно принято значение  $\theta$ , при котором  $\phi = \phi_{мин}$ . Видно, что точка перегиба зависимости  $\sigma_m(t)$  и  $Y(t)$  приблизительно совпадает с толщиной  $\theta$ , равной одному монослою. При этом значения  $\sigma_m$  и  $Y$  системы Ва-Ge оказывается максимальным. С дальнейшим ростом  $\theta$  значения  $Y$  и  $\sigma_m$  монотонно уменьшается. Можно полагать, что эмиссионная эффективность слоев Ва, значительно меньше,

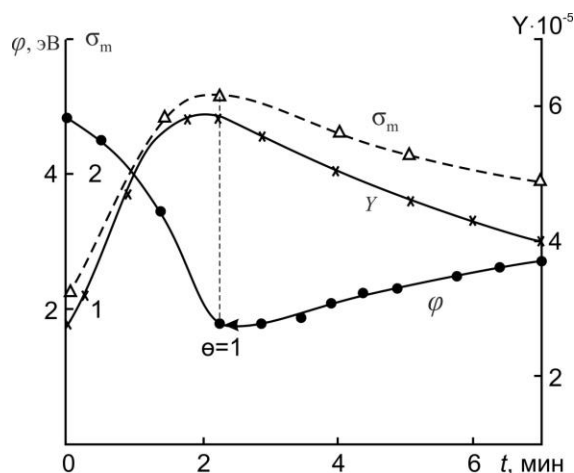


Рис. 2. Зависимости  $\phi$ ,  $\sigma_m$  и  $Y$  от времени напыления для системы Ba-Ge (111)

Fig. 2. Dependences of  $\phi$ ,  $\sigma_m$  and  $Y$  on the deposition time for the Ba - Ge (111) system

чем, слоев Ge.

### Закключение

В данной работе проведены сравнительные исследования влияния адсорбции атомов Ba и имплантации ионов  $Ba^+$  на состав, структуру и эмиссионные свойства монокристаллического Ge (111) n- и p-типа. В процессе адсорбции Ba с  $\theta \leq 0.6$  монослоев не происходит заметного изменения состава поверхностных слоев, поэтому изменение электронной структуры и увеличение коэффициентов  $\sigma_m$  и  $Y$  в этой области  $\theta$ , в основном, объясняется уменьшением работы выхода  $\phi$  и изменением величины изгиба зоны поверхности. Начиная с  $\theta = 1$  монослой на спектре появляются явно выраженные особенности, характерные для Ba, а при  $\theta = 2$  монослоя устанавливаются все особенности бария.

### Библиографические ссылки

1. Masini G., Colace L., Assanto G. Si based optoelectronics for communications. *Mat. Sci. Eng. B.* 2002; 89: 2–9.
2. Pavesi L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *J. Phys. Cond. Mat.* 2003; 15: R1169-R1196.
3. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К., Мустафоева Н.М. Электронные и оптические свойства нанопленок  $NiSi_2/Si$ . *Журнал технической физики* 2019; 89 (5): 759-761.
4. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltayev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering B.* 2003; 101: 124-127.
5. Zhuravlev A.S., Dickmann S., Kulik L.V., Kukushkin I.V. Slow spin relaxation in a quantum Hall ferromagnet state. *Phys. Rev. B.* 2014; 89(16): 161301.

### References

1. Masini G., Colace L., Assanto G. Si based optoelectronics for communications. *Mat. Sci. Eng. B.* 2002; 89: 2–9.
2. Pavesi L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *J. Phys. Cond. Mat.* 2003; 15: R1169-R1196.
3. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К., Мустафоева Н.М. Electronic and optical properties of  $NiSi_2/Si$  nanofilms. *Technical Physics* 2019; 64 (5): 708-710.
4. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltayev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering B.* 2003; 101: 124-127.
5. Zhuravlev A.S., Dickmann S., Kulik L.V., Kukushkin I.V. Slow spin relaxation in a quantum Hall ferromagnet state. *Phys. Rev. B.* 2014; 89(16): 161301.

## ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИОННО-КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ VO<sub>5</sub> И VO<sub>6</sub> В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ

Е.А. Толкачева<sup>1)</sup>, В.П. Маркевич<sup>2)</sup>, С.Б. Ластовский<sup>3)</sup>, Л.И. Мури́н<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз  
Республики Беларусь, ул. Филимонова 25, 220114 Минск, Беларусь, talkachova@physics.by  
<sup>2)</sup>Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk  
<sup>3)</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, lastov@physics.by

Контролируемое образование преципитатов кислорода позволяет оптимизировать операцию внутреннего геттерирования нежелательных металлических примесей в технологии производства полупроводниковых приборов на базе кристаллического кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si). Вакансионно-кислородные комплексы VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub> являются центрами зарождения кислородных преципитатов. Ранее было показано, что эти комплексы ответственны за полосы инфракрасного поглощения с максимумами у 1036 см<sup>-1</sup> и у 1051 см<sup>-1</sup> в облученных и термообработанных кристаллах Cz-Si. В настоящей работе методом ИК поглощения исследованы изменения в амплитудах полос поглощения, связанных с комплексами VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub>, при различных радиационно-термических обработках. Установлены зависимости эффективностей введения этих комплексов от ряда факторов, таких как вид высокоэнергетических частиц, доза облучения и температура отжига. Обнаружено, что полосы поглощения с максимумами у 1036 см<sup>-1</sup> и у 1051 см<sup>-1</sup> являются более интенсивными в случае нейтронного облучения, а в случае облучения электронами, эффективности введения комплексов VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub> возрастают с ростом дозы облучения.

**Ключевые слова:** кремний; облучение; отжиг; локальные колебательные моды; ИК-поглощение; вакансионно-кислородные комплексы.

## FORMATION OF VACANCY-OXYGEN COMPLEXES VO<sub>5</sub> AND VO<sub>6</sub> IN SILICON CRYSTALS UPON IRRADIATION-THERMAL TREATMENTS

Е.А. Talkachova<sup>1)</sup>, V.P. Markevich<sup>2)</sup>, S.B. Lastovskii<sup>3)</sup>, L.I. Murin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific and Practical Center of The State Forensic Examination Committee of The Republic  
of Belarus, 25 Philimonova Str., 220114 Minsk, Belarus, talkachova@physics.by  
<sup>2)</sup>The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom,  
V.Markevich@manchester.ac.uk  
<sup>3)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,  
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@physics.by

The controlled formation of oxygen precipitates allows the optimization of internal gettering of unwanted metallic impurities in technology of production of semiconductor devices based on crystalline silicon grown by the Czochralski (Cz-Si) technique. Vacancy-oxygen complexes VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> are the nucleation centers for oxygen precipitates. It has been shown earlier that these complexes give rise to infra-red (IR) absorption bands with the maxima at 1036 cm<sup>-1</sup> and 1051 cm<sup>-1</sup> in irradiated and heat-treated Cz-Si crystals. In the present work, changes in the amplitudes of the absorption bands associated with the VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> complexes induced by various radiation-thermal treatments have been investigated by the IR absorption method. The dependences of the introduction efficiencies of these complexes on a number of factors, such as the type of high-energy particles, radiation dose, and annealing temperature have been established. It is found that the bands with their maxima at 1036 cm<sup>-1</sup> and 1051 cm<sup>-1</sup> are more intense in the case of neutron irradiation, and in the case of electron irradiation, introduction rates of the VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> complexes increase with the rise of irradiation dose.

**Keywords:** silicon; irradiation; annealing; local vibrational mode; infra-red absorption; vacancy-oxygen-related complexes.

## Введение

Наиболее широко используемыми методами исследования кислородосодержащих центров в кремнии являются методы ИК поглощения (спектроскопия локальных колебательных мод – ЛКМ) и нестационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней (DLTS). К настоящему времени проведена идентификация ЛКМ целого ряда комплексов кислорода с вакансиями, собственными междоузельными атомами кремния и другими примесными атомами [1-3]. В то же время практически отсутствуют работы по определению зависимостей эффективности образования сложных термостабильных радиационно-индуцированных комплексов, таких как  $VO_5$  и  $VO_6$ , от вида и энергии высокоэнергетических частиц, дозы облучения и температуры отжига. Ранее было установлено, что эффективность образования более простых кислородосодержащих комплексов существенно зависит от вышеперечисленных факторов [2, 3]. В работах [4-6] было показано, что комплексы  $VO_5$  и  $VO_6$  ответственны за полосы с максимумами у  $1040.6$  и  $1056\text{ см}^{-1}$  в спектрах инфракрасного поглощения измеренных при низкой ( $\sim 15\text{ K}$ ) температуре для облученных кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si). В спектрах, измеренных при комнатной температуре, максимумы соответствующих полос сдвигаются к  $1036$  и  $1051\text{ см}^{-1}$ . Было установлено, что комплексы  $VO_5$  и  $VO_6$  образуются при отжиге облученных кристаллов Cz-Si в области температур  $550-700\text{ }^\circ\text{C}$  путем взаимодействия междоузельных атомов кислорода и кислородных димеров с центрами  $VO_3$  и  $VO_4$ .

## Методика эксперимента

Образцы, использованные в этом исследовании, изготавливались из промышленных кристаллов Si *n*-типа (легирующая примесь – фосфор), полученных методом Чохральского (Cz-Si), с удельным сопротивлением  $\sim 50$  и  $\sim 5\text{ Ом}\cdot\text{см}$  (Cz-Si-50,  $N_P \approx 8 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$  и Cz-Si-5,  $N_P \approx 8 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ ).

Концентрации междоузельного кислорода  $[O_i]$  и углерода замещения  $[C_s]$  в исследуемых материалах составляли:  $[O_i] = 1.3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ ,  $[C_s] \leq 1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  в Cz-Si-50 и  $[O_i] = 1.1 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ ,  $[C_s] \approx 5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  в Cz-Si-5. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры  $10 \times 5 \times 3\text{ мм}^3$ . Спектры ИК поглощения измерялись при  $15\text{ K}$  и  $300\text{ K}$  (спектральное разрешение  $0.5$  и  $1.0\text{ см}^{-1}$ , соответственно) в области волновых чисел  $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ . Концентрации междоузельных атомов кислорода ( $O_i$ ) и узловых атомов углерода ( $C_s$ ) определялись по интенсивности полос поглощения  $1107$  и  $605\text{ см}^{-1}$ , с использованием калибровочных коэффициентов  $3.14 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$  и  $0.94 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ , соответственно [1, 7].

Образцы облучались быстрыми электронами с различной энергией, в том числе с энергией  $2$  и  $10\text{ МэВ}$ , в интервале флюенсов  $3 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре. Интенсивность потока электронов составляла  $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . В большинстве случаев измерения спектров ИК поглощения проводились после длительного хранения облученных образцов при комнатной температуре. Несколько образцов облучались реакторными нейтронами с энергией  $\sim 5\text{ МэВ}$  при  $T \sim 350\text{ K}$ .

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости эффективностей введения комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si, облученных быстрыми электронами и нейтронами.

Эффективности введения рассчитывались по коэффициентам полос поглощения полос с максимумами у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$  нормализованным на дозы облучения. Заметно, что отношение эффективностей формирования центров, ответственных за полосы у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$ , различно в образцах, облученных быстрыми электронами и нейтронами (рис. 1), т. е. зависит от вида облучения. Полоса у  $1051\text{ см}^{-1}$  является намного более интенсивной в случае нейтронного



облучения. Формирование данной полосы имеет место в процессе отжига комплексов  $VO_4$ , относительная эффективность образования которых выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами. Полосы, расположенные у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$ , являются более интенсивными в случае нейтронного облучения.

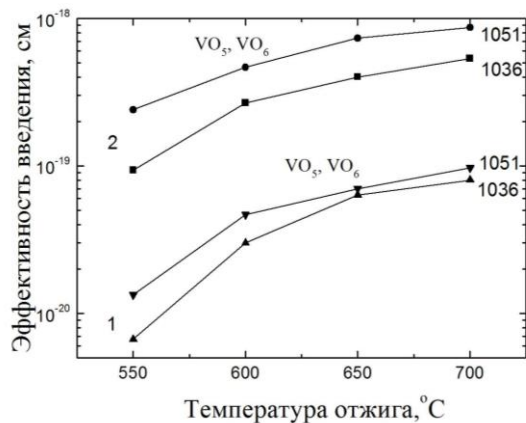


Рис. 1. Зависимости эффективности введения комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si: 1 – облученных быстрыми электронами ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2 – облученных нейтронами ( $F = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ )

Fig. 1. Dependences of the efficiency of the introduction of complexes  $VO_5$  and  $VO_6$  on the temperature of isochronous annealing for Cz-Si samples: 1 - irradiated with fast electrons ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2 - irradiated with neutrons ( $F = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ )

На рис. 2 представлены фрагменты спектров поглощения, измеренных при комнатной температуре, для образцов Cz-Si облученных различными дозами электронов с энергией 10 МэВ и подвергнутых 30 минутному изохронному отжигу с последней стадией при температур  $650\text{ °C}$ . Видно, что в случае более высокой дозы облучения, интенсивности полос поглощения с максимумами у  $1036$  и  $1051\text{ см}^{-1}$ , которые пропорциональны концентрации дефектов  $VO_5$  и  $VO_6$ , значительно выше по сравнению амплитудами полос в образцах облученных меньшей дозой.

Полосы у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$  довольно ярко проявляется при отжиге кислородосодержащих образцов кремния, облученных большими дозами быстрых электронов с относительно невысокой энергией ( $\leq 6\text{ МэВ}$ ).

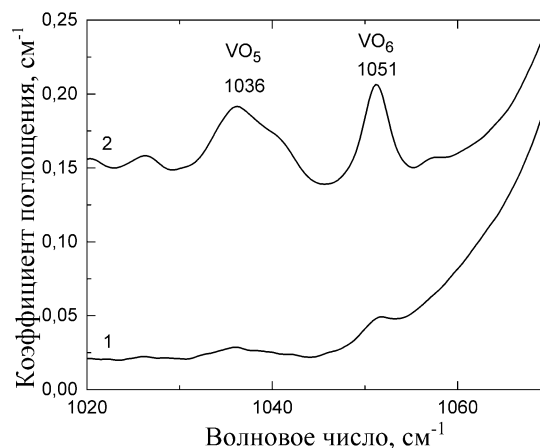


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при комнатной температуре для образцов Cz-Si, которые были подвергнуты облучению электронами и последующему 30- минутному изохронному отжигу с последней стадией при температур  $650\text{ °C}$ : 1 – ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2– ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ )

Fig. 2. Fragments of absorption spectra measured at room temperature for Cz-Si samples which were subjected to electron irradiation and subsequent 30-min isochronal annealing with the last step at  $650\text{ °C}$ : 1 - ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2– ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ )

На рис. 3 показан фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатных температурах, в области расположения ЛКМ комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  для образца, облученного электронами с энергией 2 МэВ дозой  $F = 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$  и отожженно-го при  $T = 450\text{ °C}$  в течение 120 часов.

На рис. 4 представлен фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Cz-Si, облученного быстрыми реакторными нейтронами. Для анализа спектра использовалась процедура разложения измеренного спектра на компоненты с формой Лоренца. При подгонке экспериментальных и рассчитанных спектров для каждой полосы было принято во внимание присутствие всех трех изотопов кремния [8]. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре  $^{28}\text{Si}$ - $^{16}\text{O}$ - $^{28}\text{S}$  показаны на рисунке 4, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады.

Как видно из представленных данных, в спектре явно выражены полосы комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$ . Доминирующей по-

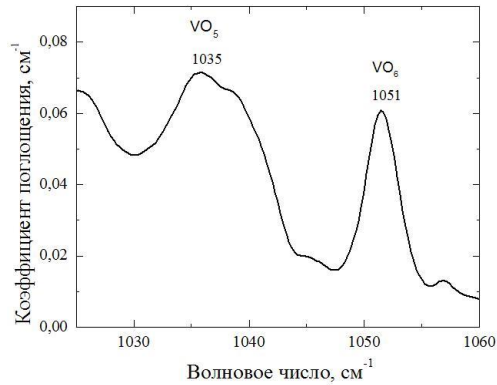


Рис. 3. Фрагмент спектра ИК поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si, облученного электронами ( $E = 2$  МэВ,  $F = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-2}$ ) и отожженного при 450°C в течение 120 часа после облучения

Fig. 3. Fragment of the IR absorption spectrum measured at room temperature for the Cz-Si sample irradiated with electrons ( $E = 2$  MeV,  $F = 5 \cdot 10^{18}$  cm $^{-2}$ ) and annealed at 450°C for 120 hours after the irradiation

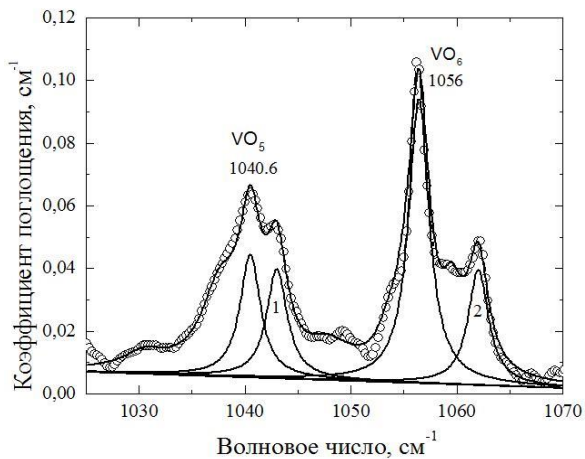


Рис. 4. Фрагмент спектра ИК поглощения, измеренного при 20 К для образца Cz-Si облученного быстрыми реакторными нейтронами при  $T \sim 350$  К ( $E = 2$  МэВ,  $F = 1 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ), и отожженного при 650°C в течение 1 часа после облучения. Положение полос в см $^{-1}$ : 1 – 1042,7; 2 – 1062

Fig. 4. Fragment of the IR absorption spectrum measured at 20 K for a Cz-Si sample, which was irradiated with fast reactor neutrons at  $T \sim 350$  K ( $E = 2$  MeV,  $F = 1 \cdot 10^{17}$  cm $^{-2}$ ) and annealed at 650°C for 1 hour after the irradiation. The position of the bands in cm $^{-1}$ : 1 – 1042.7; 2 – 1062

лосой в интервале волновых чисел 1025-1070 см $^{-1}$  теперь является полоса у 1056 см $^{-1}$  (полоса комплекса VO $_6$ ). Заметно выражена также полоса у 1040,6 см $^{-1}$  (VO $_5$ ). В дополнение к данным полосам поглощения, в результате подгонки был еще

выделен ряд менее интенсивных полос.

В таблице 1 представлены значения эффективностей образования дефектов VO $_5$  и VO $_6$  для облученных различными дозами электронов и нейтронов образцов Cz-Si, которые были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу с последней стадией при 650 °C.

Таблица 1. Эффективность введения комплексов VO $_5$  и VO $_6$ , для образцов Cz-Si облученных различными дозами электронов с энергией 10 МэВ и быстрых реакторных нейтронов и подвергнутых 30-минутному изохронному отжигу с последней стадией при температуре 650 °C

Table 1. The efficiency of the introduction of the VO $_5$  and VO $_6$  complexes for Cz-Si samples, which were irradiated with different doses of 10 MeV electrons and fast reactor neutrons and subjected to 30-min isochronal annealing with the last step at 650 °C

Образец	Тип облучения, доза, см $^{-2}$	Эффективность введения $a/F$ , см	
		VO $_5$	VO $_6$
Val 1-1 (650 °C)	Нейтроны, $7.5 \cdot 10^{16}$	$4.4 \cdot 10^{-19}$	$8.7 \cdot 10^{-19}$
WL6 (650 °C)	Электроны, $3 \cdot 10^{17}$	$0.3 \cdot 10^{-19}$	$0.4 \cdot 10^{-19}$
60HL (650 °C)	Электроны, $4 \cdot 10^{18}$	$0.48 \cdot 10^{-19}$	$0.53 \cdot 10^{-19}$
W051 (650 °C)	Нейтроны, $1 \cdot 10^{17}$	$3.9 \cdot 10^{-19}$	$9.1 \cdot 10^{-19}$

## Закключение

Исследованы изменения в амплитудах полос поглощения, связанных с кислородосодержащими комплексами VO $_5$  и VO $_6$ , при различных радиационно-термических обработках. Установлены зависимости эффективностей введения комплексов VO $_5$  и VO $_6$  от ряда факторов, таких как вид высокоэнергетических частиц, доза облучения и температура отжига. Полученные зависимости могут использоваться для расчета доз облучения и температур отжига, необходимых для контролируемого введения в кристаллы Cz-Si комплексов VO $_5$  и VO $_6$ , которые являются эффективными центрами зарождения преципитатов кислорода. Контролируемое образование кислород-

ных преципитатов позволит оптимизировать операцию внутреннего гетерирования нежелательных металлических примесей в технологии производства полупроводниковых приборов.

### Библиографические ссылки

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. 463 p.
2. Lindström J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Svensson B.G., Kliverman M. [et al.]. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2002; 186: 121-125.
3. Толкачева Е.А., Мурин Л. И. Исследование вакансионно-кислородных комплексов в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния методом ИК поглощения. *Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук* 2014; 2: 101-104.
4. Murin L.I., Lindström J.L., Svensson B.G., Markevich V.P., Peaker A.R., Londos C.A.  $\text{VO}_n$  ( $n \geq 3$ ) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena* 2005; 108-109: 267-272.
5. Murin L.I., Lindström J.L., Markevich V.P., Misiuk A., Londos C.A. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 oC in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005; 17: S2237-S2246.
6. Толкачева Е.А., Мурин Л.И., Медведева И.Ф., Коршунов Ф.П., Маркевич В.П. Формирование кислородосодержащих центров в облученных кристаллах кремния при отжиге в интервале температур 450 – 700 °C. *Перспективные материалы* 2020; 52(6): 22-29.
7. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C., Li Yue-zhen, Scace R.I., Series R.W. [et al.]. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(7): 2015-2024.
8. Толкачева Е.А., Мурин Л. И. Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(4): 582-586.

### 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. 463 p.
2. Lindström J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Svensson B.G., Kliverman M. [et al.]. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2002; 186: 121-125.
3. Tolkacheva E.A., Murin L. I. Issledovanie vakansionno-kislorodnykh kompleksov v obluchennykh bystryimi elektronami i neytronami kristallakh kremniya metodom IK pogloshcheniya. [Investigation of vacancy-oxygen complexes in silicon crystals irradiated with fast electrons and neutrons by IR absorption]. *Izvestiya NAN Belarusi. Ser. fiz.-mat. Nauk* 2014; 2: 101-104. (In Russian).
4. Murin L.I., Lindström J.L., Svensson B.G., Markevich V.P., Peaker A.R., Londos C.A.  $\text{VO}_n$  ( $n \geq 3$ ) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena* 2005: 108-109: 267-272.
5. Murin L.I., Lindström J.L., Markevich V.P., Misiuk A., Londos C.A. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005; 17: S2237-S2246.
6. Tolkacheva E.A., Murin L.I., Medvedeva I.F., Korshunov F.P., Markevich V.P. Formirovanie kislorodosoderzhashhih centrov v obluchennykh kristallakh kremniya pri otzhige v intervale temperatur 450 – 700 °C. [Formation of oxygen-containing centers in irradiated silicon crystals upon annealing in the temperature range 450 - 700 °C]. *Perspektivnye materialy* 2020; 52(6): 22-29. (In Russian).
7. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C., Li Yue-zhen, Scace R.I., Series R.W. [et al.]. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(7): 2015-2024.
8. Tolkacheva E.A., Murin L. I. Vliyanie izotopnogo sostava prirodnogo kremniya na lokal'nye kolebatel'nye mody vakansionno-kislorodnykh kompleksov. [Influence of the isotopic composition of natural silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complexes]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 2013; 80(4): 582-586. (In Russian).

## РАДИОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ ДОЗ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

О.Н. Третинников<sup>1)</sup>, А.В. Протосовская<sup>1)</sup>, А.В. Радкевич<sup>2)</sup>, Е.И. Поволанский<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by, n.protosovskaya@dragon.bas-net.by

<sup>2)</sup>ОИЭЯИ-Сосны НАН Беларуси, Минск, Беларусь, radkevich@sosny.bas-net.by,  
ortit25@tut.by

Предложены и исследованы радиоохромные пленки состава поливиниловый спирт – фосфорновольфрамвая кислота. Влияние гамма-излучения и ускоренных электронов на оптические свойства пленок изучены в дозовом диапазоне 1-150 кГр. Под действием излучения в пленках возникает поглощение в видимой области с максимумом на 750 нм и они окрашиваются в синий цвет. Поглощение растет пропорционально поглощенной дозе во всем исследованном диапазоне доз. Верхний предел измеряемых доз с помощью разработанных пленок в три раза выше, чем у радиоохромных пленок на основе органических красителей.

**Ключевые слова:** радиоохромные пленки; оптическое поглощение; дозиметрия.

## RADIOCHROMIC POLY(VINYL ALCOHOL)/PHOSPHOTUNGSTIC ACID FILMS FOR THE MEASUREMENT OF HIGH DOSES OF IONIZING RADIATION

O.N. Tretinnikov<sup>1)</sup>, A.V. Protosovskaya<sup>1)</sup>, A.V. Radkevich<sup>2)</sup>, E.I. Pavlanski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by, n.protosovskaya@dragon.bas-net.by

<sup>2)</sup>Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences  
of Belarus, radkevich@sosny.bas-net.by, ortit25@tut.by

Radiochromic films composed of polyvinyl alcohol (PVA) and phosphotungstic acid (PTA) were proposed and investigated. The influence of gamma radiation and accelerated electrons on the optical properties of the films was studied in the dose range of 1–150 kGy. Under the influence of radiation, absorption in the visible range with a maximum at 750 nm develops in the films and they turn blue. Absorption is proportional to the absorbed dose in the entire dose range studied. The upper limit of measurable doses using these films is three times higher than that of radiochromic films based on organic dyes.

**Keywords:** radiochromic films; optical absorbance; dosimetry.

### Введение

Высокодозное (~1-100 кГр) облучение гамма-квантами и высокоэнергетическими электронами широко применяется для придания требуемых свойств полимерным материалам и композитам, стерилизации медицинских изделий и лекарств, дезинфекции пищевых продуктов и др. Для таких радиационных процессов требуются недорогие, простые дозиметры для рутинных измерений и мониторинга высоких доз с приемлемой точностью. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют радиоохромные пленочные дозиметры. Ра-

диоохромные пленки для измерения высоких доз состоят из прозрачной полимерной матрицы и органических красителей, которые под действием ионизирующего излучения приобретают окраску (превращаются в соединения, поглощающие видимый свет). Поглощение этих пленок линейно растет с ростом дозы до 30-50 кГр, но при более высоких дозах выходит на плато, а затем падает. Это происходит из-за радиационного разрушения красителей и/или их радиационно-окрашенных продуктов и делает данные пленки непригодными при дозах выше

50 кГр [1, 2]. Между тем более высокие дозы вплоть до 200 кГр широко применяются и должны надежно контролироваться, например, при радиационной модификации полимерных и композиционных материалов.

Для решения этой проблемы нами предложено в качестве радиохромной добавки, вместо органических красителей, использовать неорганическое соединение класса гетерополикислот – фосфорновольфрамовую кислоту (ФВК), потому что эти соединения в органических полимерных матрицах устойчивы к ионизирующим излучениям вплоть до доз порядка 1 МГр [3]. В качестве полимерной матрицы был выбран поливиниловый спирт (ПВС), благодаря своей эластичности, технологичности, высокой термической, химической и радиационной стойкости. Кроме того, пленки ПВС/ФВК проявляют фотохромные свойства [4, 5]. Целью работы было показать, что система ПВС-ФВК обладает также и радиохромными свойствами и детально их изучить.

### Материалы и методы исследования

ПВС (Sigma-Aldrich, Германия) и ФВК (Вектон, Россия) использовали без дополнительной очистки. Пленки ПВС/ФВК получали из водных растворов поливом на пластиковые подложки. Снятые с подложки пленки помещали в бумажные конверты и хранили при комнатной температуре до использования.

Гамма-облучение проводилось на гамма-установке УГУ-420 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $4.4 \cdot 10^{15}$  Вк). Облучение электронами энергии 6 МэВ проводилось со средней мощностью дозы 100 Гр/с на линейном ускорителе Электроника У-003. Облученные пленки хранили в темноте при комнатной температуре. Толщину пленок измеряли вертикальным длинномером ИЗВ-2. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры поглоще-

ния пленок ПВС/ФВК толщиной  $60 \pm 5$  мкм с содержанием ФВК 40 масс.%, которые были подвергнутых гамма-облучению с дозами 5-125 кГр. Необлученные пленки бесцветны и прозрачны, не рассеивают и не поглощают излучение видимого диапазона. После облучения в спектрах пленок возникают две перекрывающихся полосы, максимумы которых лежат при 495 и 750 нм, в результате пленки приобретают синюю окраску. Интенсивность полос растет с увеличением поглощенной дозы, при этом положение полос не изменяется.

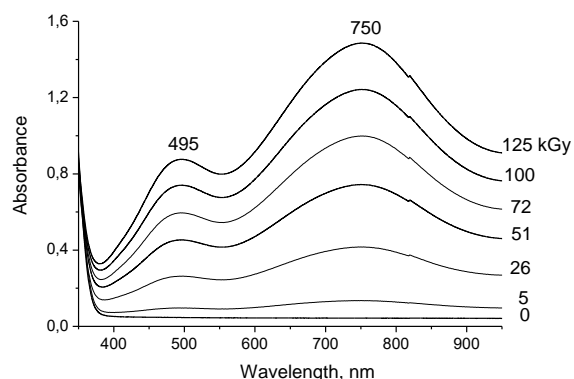


Рис. 1. Спектры поглощения необлученных и гамма-облученных пленок ПВС/ФВК. Поглощенные дозы указаны на рисунке

Fig. 1. Absorption spectra of unirradiated and gamma-irradiated PVA/PTA films. The absorbed doses are indicated

Полосу при 750 нм относят к межвалентному переходу с переносом заряда  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  в одноэлектронно восстановленном анионе фосфорновольфрамовой кислоты. Восстановление аниона на два электрона приводит к сдвигу данной полосы в сторону меньших длин волн примерно на 100 нм. Полосу при 480 нм связывают с d-d электронным переходом в атомах вольфрама и ее положение для одно- и двухэлектронно восстановленных анионов не отличается [6].

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК в максимумах полос ( $\alpha_{495}$  и  $\alpha_{750}$ , где  $\alpha$  - отношение поглощения к толщине пленки) от поглощенной дозы. Видно, что коэффициенты поглощения растут пропор-

ционально дозе. Коэффициенты корреляции для наилучшего линейного приближения составили 0.991 и 0.993 для зависимости на длине волны 495 и 750 нм соответственно. Отсюда можно сделать вывод о линейном оптическом отклике пленок ПВС/ФВК на гамма-радиационное воздействие в диапазоне доз от единиц кГр до, по крайней мере, 125 кГр.

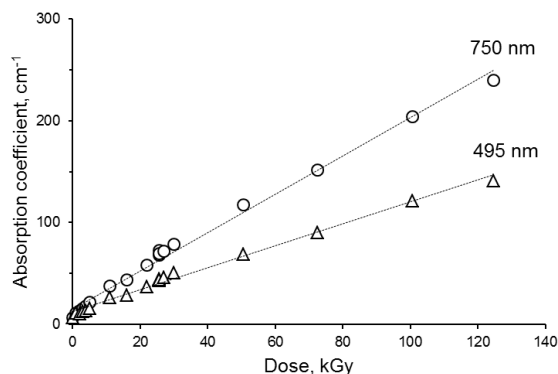


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК при 495 и 750 нм от величины поглощенной дозы гамма-излучения  
Fig. 2. Absorption coefficients at 495 and 750 nm of PVA/PTA films as a function of gamma radiation dose

Для исследования возможного влияния мощности дозы гамма-излучения на радиационное окрашивание пленок ПВС/ФВК были изготовлены пленки толщиной  $170 \pm 5$  мкм и облучены дозой  $10 \pm 1$  кГр при мощностях доз 0.17, 0.74, 1.29 и 1.77 Гр/с. Значения коэффициентов поглощения при 495 и 750 нм для различных мощностей дозы представлены на рис 3. Из него следует, что при гамма-облучении пленок ПВС/ФВК изменение мощности дозы на порядок (0.17–1.77 Гр/с) с неопределенностью 5% не влияет на коэффициенты поглощения при 495 и 750 нм. Дополнительно пленки ПВС/ФВК толщиной  $100 \pm 5$  мкм облучали пучками высокоэнергетических электронов со средней мощностью дозы 100 Гр/с. Полученная дозовая зависимость коэффициента поглощения при длине волны 750 нм представлена на рис. 4. Видно, что оптические отклики пленок на гамма- и электронное облучение практически не отличаются

друг от друга. Значит, радиационная чувствительность пленок ПВС/ФВК не зависит от мощности дозы.

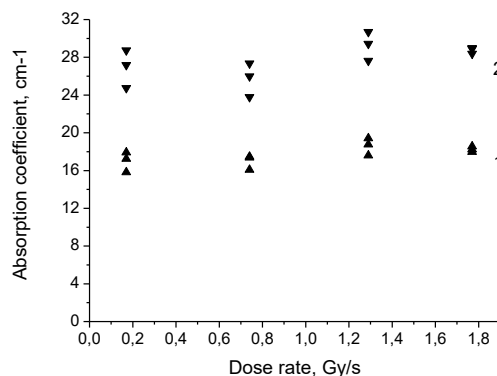


Рис. 3. Значения коэффициентов поглощения при 495 (1) и 750 нм (2) пленок ПВС/ФВК в зависимости от мощности дозы  
Fig. 3. Absorption coefficients at 495 (1) and 750 nm (2) of PVA/PTA films as a function of gamma dose rate

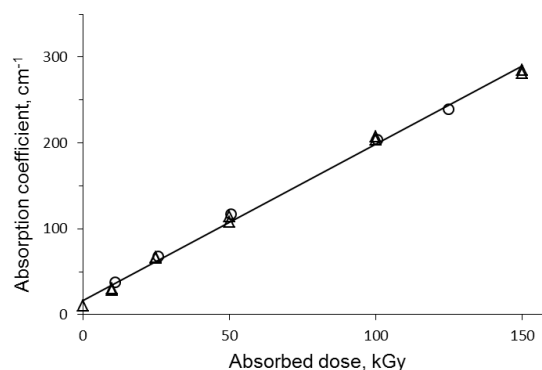


Рис. 4. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК, облученных ускоренными электронами (треугольники) и гамма-лучами (круги), от величины поглощенной дозы. Данные по гамма-облучению взяты из рис. 2  
Fig. 4. Absorption coefficient at 750 nm of PVA/PTA films irradiated with electron beams (triangles) and gamma rays (circles) as a function of radiation dose. The data points for gamma irradiation were taken from Fig. 2

Было также изучено гамма-радиационное окрашивание пленок ПВС/ФВК при разных концентрациях ФВК. Толщина пленок варьировалась от 100 до 450 мкм в зависимости от концентрации. Спектры коэффициента поглощения пленок, облученных с дозой 50 кГр при мощности 1.45 Гр/с приведены на рис. 5. В спектрах облученных радио-

хромных пленок ПВС/ФВК с концентрацией ФВК 20 масс.% и выше, как следует из данных рис. 5, максимумы полос в видимой области спектра лежат при длинах волн, характерных для одноэлектронно восстановленных анионов ФВК. При уменьшении содержания ФВК до 1-5 масс.% максимумы полос сдвигаются в область коротких длин волн до значений, характерных для двух электронно-восстановленных анионов ФВК. Спектр пленки с 10 масс.% ФВК занимает промежуточное место, при этом по положению полос и форме контура он ближе к спектру пленки ПВС-ФВК с 20 масс.% ФВК. Можно заключить, что при концентрации ФВК в пленке, равной 10 масс.% происходит восстановление анионов ФВК в основном на один электрон, при 20 масс.% и выше – исключительно на один электрон, а в случае, когда количество ФВК составляет 1-5 масс.%, имеет место восстановление анионов ФВК преимущественно на два электрона [6].

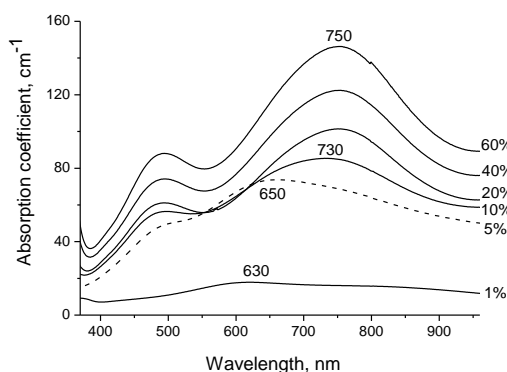


Рис. 5. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК с разным содержанием ФВК, подвергнутых гамма-облучению дозой 50 кГр  
Fig. 5. Spectra of absorption coefficient of PVA/PTA films with different PTA concentrations gamma-irradiated to 50 kGy

Из спектров облученных пленок была определена зависимость коэффициентов поглощения при 495 и 750 нм от содержания ФВК (рис. 6). Поскольку максимум полосы поглощения при 750 нм смещается в коротковолновую область с уменьшением содержания добавки, для вычисления коэффициентов поглощения ис-

пользовались значения поглощения в фактических максимумах для каждой концентрации (1, 5 и 10% – 620, 660 и 730 нм соответственно, а 20, 40 и 60% – 750 нм).

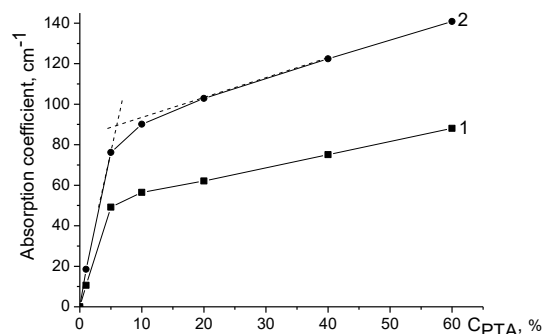


Рис. 6. Зависимости коэффициентов поглощения при 495(1) и 750 нм (2) гамма-облученных пленок ПВС/ФВК от концентрации ФВК  
Fig. 6. Absorption coefficient at 750 nm of PVA/PTA films gamma-irradiated to 50 kGy as a function of PTA concentration

Видно, что концентрационная зависимость имеет три участка. Участок до 5 масс.% ФВК характеризуется быстрым ростом коэффициента поглощения, менее быстрый рост наблюдается в интервале 5-10 масс.% ФВК, а выше 10 масс.% имеет место участок относительно медленного линейного роста вплоть до 60 масс.%. Более быстрый рост коэффициента поглощения в области низких концентраций (10–5 масс.%) можно объяснить образованием продуктов двухэлектронного восстановления ФВК, поскольку известно, что интенсивность полосы межвалентного переноса заряда для двухэлектронно восстановленных продуктов примерно вдвое больше, чем для одноэлектронно восстановленных [6].

Рис. 7 демонстрирует изменение относительного оптического поглощения гамма-облученных пленок ПВС/ФВК различной толщины при длине волны 750 нм от времени хранения после облучения. Видно, что пленки толщиной 11 мкм существенно теряют поглощение и, соответственно, окраску уже через несколько дней хранения, через 60 дней она снижается более чем наполовину и продолжает быстро падать. В то же время оптическое



поглощение пленок толщиной 60 мкм и более меняется менее чем на 10% даже при хранении в течение полугода.

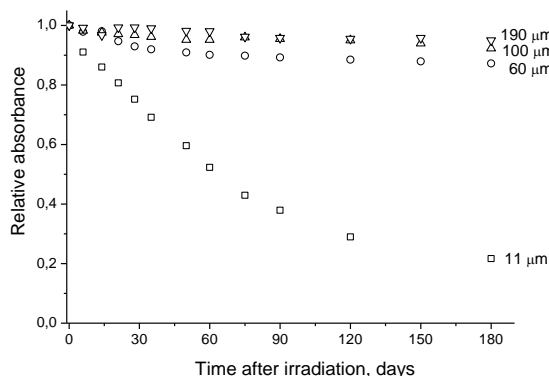


Рис. 7. Изменение относительного оптического поглощения гамма-облученных пленок ПВС/ГПК различной толщины от времени хранения  
Fig. 7. Relative absorbance at 750 nm of gamma-irradiated PVA/PTA films of various thicknesses as a function of storage time after irradiation

Известно, что продукты восстановления гетерополиоксидов подвергаются повторному окислению и, как следствие, обесцвечиванию в присутствии типичных окислителей. В частности, в данном процессе очень эффективен  $O_2$ , соответственно, убыль поглощения в облученных пленках ПВС/ФВК при хранении на воздухе можно объяснить окислением восстановленных анионов ФВК до исходного (неокрашенного) состояния под действием атмосферного кислорода. Благодаря низкой проницаемости ПВС по отношению к кислороду, окисление происходит только в поверхностном слое пленки толщиной в несколько микрометров. Это объясняет относительно быстрое обесцвечивание пленок толщиной 11 мкм и незначительную потерю окраски пленками толщиной 60 мкм и более.

## Заключение

Разработаны и исследованы радио-хромные полимерные пленки для дозиметрии высоких доз ионизирующих излучений (гамма-кванты, высокоэнергетиче-

ские электроны), отличающиеся тем, что в качестве радиохромного компонента, вместо органических красителей, в них впервые применено неорганическое соединение, что позволило в разы увеличить диапазон линейного роста оптической плотности пленок с ростом поглощенной дозы и, соответственно, рабочий диапазон измеряемых доз. Разработанные радио-хромные пленки решают проблему неприменимости известных радиохромных пленок в дозиметрии технологических процессов с дозами выше 50 кГр, например, в радиационной модификации полимерных и композитных материалов. Кроме того, они представляют практический интерес в качестве дешевой альтернативы радио-хромным пленочным дозиметрам и цветовым индикаторам поглощенной дозы, закупаемым по импорту для контроля доз в диапазоне до 50 кГр.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф19-013).

## Библиографические ссылки/ References

1. Hansen J.W., Wille M., Olsen K.J. Problems associated with the use of the radiochromic dye film as a radiation dose meter. *Radiation Physics and Chemistry* 1997; 23(4): 455-462.
2. Emi-Reynolds G., Kovacs A., Fletcher J.J. Dosimetry characterization of tetrazolium violet-polyvinylalcohol films. *Radiation Physics and Chemistry* 2007; 76(8-9): 1519-1522.
3. Pillay K. A review of the radiation stability of ion exchange materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1986; 102(1): 247-268.
4. Sushko N.I., Tretinnikov O.N. Structure and photochromic properties of poly(vinyl alcohol)/phosphotungstic acid nanocomposite films. *Journal of Applied Spectroscopy* 2010; 77: 516-521.
5. Tretinnikov O.N., Sushko N.I. Preparation and photochromic properties of nanocomposites based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol and phosphotungstic acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2011; 85(12): 2177-2182.
6. Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chemical Society Reviews* 1989; 18: 1-31.

## ИК СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ АЛМАЗОВ

А.А. Хомич<sup>1)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия, khmelnitskyra@lebedev.ru

В работе представлены результаты исследования влияния облучения быстрыми нейтронами и последующих отжига на спектры ИК поглощения (диапазон 400-11000 см<sup>-1</sup>) осажденных из газовой фазы алмазов. Показано, что радиационное повреждение алмаза многократно усиливает поглощение в области однофононных переходов. Изучены трансформации спектров ИК поглощения в диапазоне 3000-11000 см<sup>-1</sup>, в котором проявляются электрон-колебательные переходы в радиационных дефектах в алмазе. Показано, что наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК спектрах алмазов, облученных нейтронами с флюенсами  $(1-3) \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>, с максимумом вблизи 9300 см<sup>-1</sup> представляет собой суперпозицию двух полос 9280 и 9320 см<sup>-1</sup>. Исследованы процессы формирования и отжига характерных для природных и синтетических алмазов коричневой окраски многовакансионных безазотных центров с бесфононными линиями на 4065 и 4112 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** алмаз; облучение нейтронами; ИК спектроскопия; многовакансионные центры.

## IR SPECTROSCOPY OF FAST NEUTRON IRRADIATED DIAMONDS

A.A. Khomich<sup>1)</sup>, R.A. Khmelnitsky<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,  
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Lebedev Physical Institute RAS,  
53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia, khmelnitskra@lebedev.ru

The paper presents the results of a study of the effect of irradiation with fast neutrons and subsequent annealing on the IR absorption spectra (range 400-11000 cm<sup>-1</sup>) of diamonds deposited from the gas phase. It is shown that radiation damage to diamond greatly enhances absorption in the region of one-phonon transitions. The transformations of the IR absorption spectra in the range 3000-11000 cm<sup>-1</sup>, in which electron-vibrational transitions in radiation defects in diamond are manifested, have been studied in detail. It is shown that the most intense absorption band in the IR spectra of diamonds irradiated with neutrons with fluences of  $(1-3) \cdot 10^{18}$  cm<sup>-2</sup> with a maximum near 9300 cm<sup>-1</sup> is a superposition of two bands at 9280 and 9320 cm<sup>-1</sup>. The processes of formation and annealing of multi-vacancy nitrogen-free centers with zero-phonon lines at 4065 and 4112 cm<sup>-1</sup>, characteristic of natural and synthetic diamonds of brown color, have been investigated.

**Keywords:** diamond; neutron irradiation; IR spectroscopy; multi-vacancy centers.

### Введение

Неослабевающий интерес к изучению алмаза объясняется как уникальной комбинацией его свойств, так и его способностью перестраивать структуру под внешним воздействием, что позволяет конструировать структуру материала на наноуровне с заданными свойствами. Одним из обширных направлений исследований и применений алмаза является радиационная физика, позволяющая создавать различные материалы с уникальными

свойствами. В частности, ионная имплантация широко используется [1] для создания центров окраски и одиночных фотонных эмиттеров для задач квантовой электроники, фотоники, криптографии и биосенсорики. Инженерия дефектов в алмазе с использованием ионной имплантации не является рутинной процедурой, поскольку в результате взаимодействия иона с кристаллической решеткой возникает набор различных дефектов, влияющих на те же центры окраски. Изучение радиационных

дефектов в ионно-имплантированных алмазах представляет собой сложную задачу, поскольку объем поврежденного образца очень мал, а само повреждение неоднородно по глубине имплантации. Одним из решений является моделирование повреждения алмазов при ионной имплантации с помощью облучения быстрыми нейтронами. ИК спектроскопия наряду со спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) – эффективная методика изучения дефектов в алмазах.

### Материалы и методы исследования

Измерения спектров ИК поглощения проводились в спектральном диапазоне 370-25000  $\text{см}^{-1}$  на механически полированных образцах поликристаллических алмазных пленок толщиной  $> 500$  мкм синтезированных в СВЧ плазме из газовой фазы (CVD - chemical vapor deposited) из смесей  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  на кремниевой подложке и облученных в ядерном реакторе ИВВ-2М [2] в потоке быстрых нейтронов интенсивностью  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  флюенсами  $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$  и  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Концентрация азота в позиции замещения в исследованных образцах составляла  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а связанного водорода  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Облученные нейтронами образцы подвергались изохронному (60 мин при фиксированной температуре) отжигу в печи с графитовыми стенками в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температурах от 200 до 1500  $^{\circ}\text{C}$ . Для удаления графита, который мог образоваться на внешних поверхностях после термообработки, образцы травились в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при  $\approx 180$   $^{\circ}\text{C}$ . После каждого отжига ИК спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометрах PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR и Bruker 70v FT-IR.

### Результаты и их обсуждение

В спектрах ИК пропускания необлученных CVD алмазов (рис. 1, спектр 1) доминирует полосы двух- и трехфононного поглощения ( $1500\text{-}3900 \text{ см}^{-1}$ ). После нейтронного облучения образцы станови-

лись полностью непрозрачными на про-свет и оставались относительно прозрачными только в дальней инфракрасной области (рис. 1). Такое поглощение характерно для радиационно-поврежденных алмазов и вызвано частичной аморфизацией алмаза в области радиационных каскадов и появлением углерода с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией связей. В спектрах КР алмаза аморфизация сопровождается появлением бозонного пика с максимумом вблизи  $400 \text{ см}^{-1}$  вследствие уменьшения длины когерентности фононов до  $\sim 1$  нм и менее [3]. На всех стадиях отжига мы не наблюдали в спектрах достаточно интенсивные полосы поглощения, характерные для центров с атомами азота в их структуре, которые обычно наблюдаются в ИК-спектрах нейтронно-облученных природных алмазов I типа [4]. Это позволяет утверждать, что спектральные особенности в спектрах на рис. 1-3 имеют собственную, а не примесную природу.

В длинноволновой части спектра (ниже  $1350 \text{ см}^{-1}$ ) регистрируется полоса однофононного поглощения. Однофононное поглощение запрещено в собственном алмазе из-за симметрии кристаллической решетки. Повреждение нейтронным облучением приводит к появлению дефектов, которые нарушают локальную симметрию и создают характерный однофононный спектр с основными максимумами при  $1005$ ,  $1115$  и  $1195 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Частоты максимумов полос в области однофононного поглощения, как правило, совпадают с частотами особенностей в спектрах фононной плотности алмаза [4]. По мере повышения температуры отжига интенсивность однофононной полосы снижается.

На длинноволновом крыле полосы однофононного поглощения после облучения разрешается полоса с максимумом вблизи  $450 \text{ см}^{-1}$ , сохраняющаяся в спектре вплоть до температуры отжига  $350$   $^{\circ}\text{C}$ . Согласно расчетам [5], данная полоса обусловлена коллективными колебаниями междоузлий в алмазе, что согласуется с поведением этой полосы при отжигах (рис. 1).

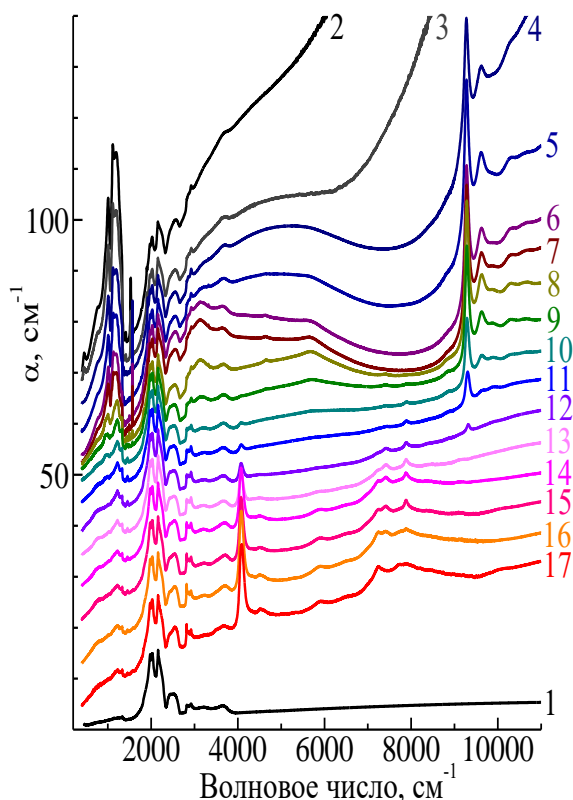


Рис. 1. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 и (17) - 1540 °C. Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали

Fig. 1. IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 and (17) - 1540 °C. For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

Облучение алмаза нейтронами с  $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  не вызывает существенных изменений в спектрах двух- и трехфононного поглощения. Влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига CVD алмазов на ИК-спектры  $\text{CH}_x$ -групп подробно описаны в [6].

Менее изучены в радиационно-модифицированных алмазах полосы электрон-колебательных переходов в спектральном диапазоне 2000-11000  $\text{см}^{-1}$ , в ко-

тором в спектрах облученных быстрыми нейтронами CVD-алмазов регистрируется более десяти интенсивных бесфононных линий (БФЛ) (рис. 1).

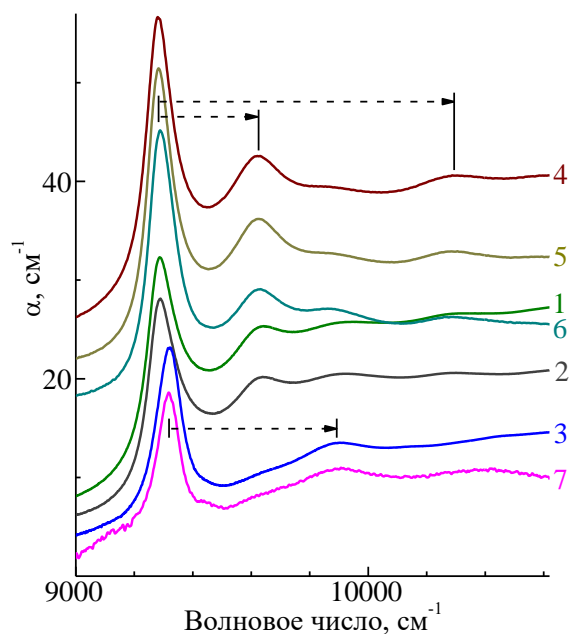


Рис. 2. Бесфононные линии 9280  $\text{см}^{-1}$  (1,150 эВ) и 9320  $\text{см}^{-1}$  (1,155 эВ) в спектрах ИК поглощения алмазных CVD пленок, облученных быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (1-3) и  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (4-7) и отожженных в течение 1 часа при температурах: (1) - 800, (2) - 880, (3) - 1100, (4) - 700, (5) - 850, (6) - 1000 и (7) - 1175 °C, соответственно. Спектры (1), (2) и (6) умножены в два раза, (3) - в пять раз и (7) - в десять раз. Стрелки указывают на фононные спутники полос 9280 и 9320  $\text{см}^{-1}$ . Для наглядности все спектры сдвинуты относительно друг друга по вертикали

Fig. 2. Superposition of 9280  $\text{см}^{-1}$  (1,150 eV) and 9320  $\text{см}^{-1}$  (1,155 eV) zero-phonon lines (ZPLs) in IR spectra of CVD diamonds irradiated with fast neutrons with fluence  $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  - annealing at 800 °C (1), 880 °C (2), 1100 °C (3) and with fluence  $F = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  - annealing at 700 (4), 850 (5), 1000 (6) and 1175 °C (7). Spectra (1), (2) and (6) multiplied by a factor of two, (3) - by a factor of five and (7) - by a factor of ten. The arrows point to the features on the phonon sidebands of 9280 and 9320  $\text{см}^{-1}$  ZPLs. For clarity, all spectra are shifted relative to each other vertically

Широкая полоса в диапазоне 2000-8500  $\text{см}^{-1}$  с локальными максимумами на 3110, 4640 и 5665  $\text{см}^{-1}$  проявляется в ИК спектрах, начиная с отжига при 300 °C, достигает максимума при 800-900 °C, и отжигается при температурах от 1100 °C до 1200 °C. В литературе отсутствуют сведения о

наблюдении этих полос в спектрах поглощения алмазов и об их природе.

Полоса с максимумом вблизи  $9300\text{ см}^{-1}$  имеет близкую зависимость интенсивности от температуры отжига (рис. 1, 2). При отжиге наблюдалось смещение максимума полосы около  $9300\text{ см}^{-1}$  в сторону более высоких частот, что не может быть объяснено наличием механических напряжений в образце, поскольку в этом же температурном диапазоне отжигов (около  $1000\text{ °C}$ ) положение других полос в спектрах ИК поглощения, ФЛ и КР не изменяется и соответствует положению этих полос в необлученном и напряженном алмазе. Анализ формы полосы вблизи  $9300\text{ см}^{-1}$  показал, что она является суперпозицией двух БФЛ:  $9280\text{ см}^{-1}$  ( $1.150\text{ эВ}$ ), которая доминирует при низких температурах отжига, и менее интенсивной и более термически стабильной БФЛ при  $9320\text{ см}^{-1}$  ( $1.155\text{ эВ}$ ) (рис. 2). Ранее БФЛ на  $9280\text{ см}^{-1}$  ( $1.150\text{ эВ}$ ) наблюдалась [4] в спектрах катодолюминесценции природных алмазов типа Па и Ib после ионной имплантации, где было замечено, что интенсивность центра уменьшается с увеличением содержания азота, однако центр с БФЛ  $9280\text{ см}^{-1}$  не относится к азоту и отжигается при температурах выше  $1000\text{ °C}$ . Такая же зависимость от температуры отжига имеет БФЛ  $9280\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах поглощения (рис. 1). Считается [4], что центр с БФЛ  $9280\text{ см}^{-1}$  обусловлен многовакансионными комплексами в алмазе.

В электрон-фононном взаимодействии центра с БФЛ  $9320\text{ см}^{-1}$  преобладает взаимодействие с колебаниями  $575\text{ см}^{-1}$  ( $71\text{ мэВ}$ ), что совпадает с частотой ТА (L) фонона в алмазе. Центр с БФЛ  $9280\text{ см}^{-1}$  взаимодействует преимущественно с колебаниями с энергией  $41$  и  $125\text{ мэВ}$  ( $340$  и  $1005\text{ см}^{-1}$ ). Локальная мода при  $37\text{--}41\text{ мэВ}$  характерна для алмазных центров с вакансией в своей структуре, а особенность при  $1005\text{ см}^{-1}$  связана с LA (L) и/или TO (W) фононами в алмазе.

После отжигов при  $1000\text{ °C}$  в спектрах поглощения облученных быстрыми ней-

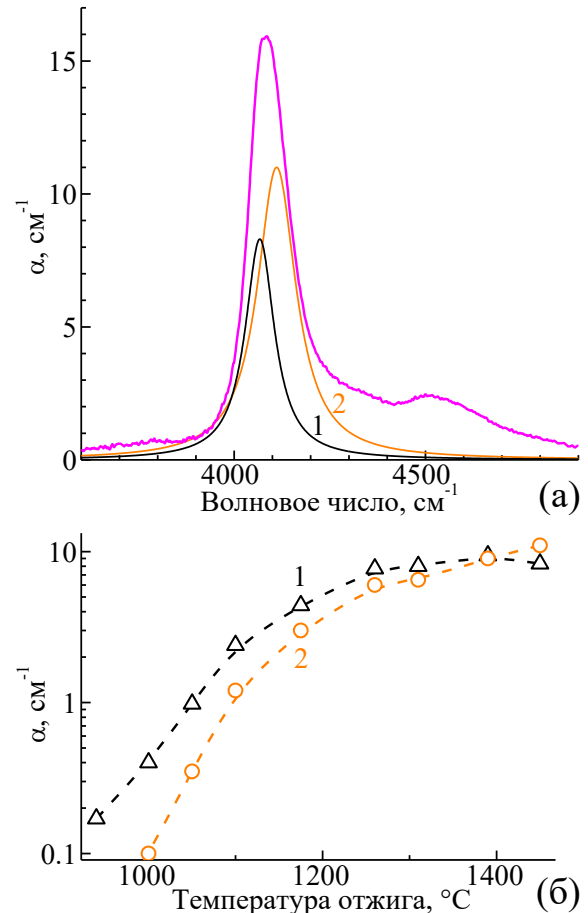


Рис. 3. (а) Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$  и отожженной в течение 1 часа при температуре  $1390\text{ °C}$ . Фиолетовым цветом показан спектр ИК поглощения вблизи БФЛ, черным и оранжевым – лоренцевы компоненты БФЛ  $4065\text{ см}^{-1}$  ( $0,504\text{ эВ}$ ) – (1) и  $4112\text{ см}^{-1}$  ( $0,510\text{ эВ}$ ) – (2)

(б) Зависимости от температуры отжига интенсивностей полос  $4065\text{ см}^{-1}$  (1) и  $4112\text{ см}^{-1}$  (2).  
Fig. 3. (a) IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$  and annealed for 1 hour at a temperature of  $1390\text{ °C}$ . Purple color - IR absorption spectrum near ZPL, black and orange - Lorentzian components of ZPL  $4065\text{ см}^{-1}$  ( $0,504\text{ эВ}$ ) - (1) and  $4112\text{ см}^{-1}$  ( $0,510\text{ эВ}$ ) - (2).

(b) Dependences of the intensities of the bands at  $4065\text{ см}^{-1}$  (1) and  $4112\text{ см}^{-1}$  (2) on the annealing temperature

тронами алмазов проявляется полоса с максимумом вблизи  $4100\text{ см}^{-1}$  (рис. 1 и 3). Близкая по форме и спектральному положению полоса характерна для пластически деформированных природных и синтетических алмазов, имеющих коричневатую окраску [7-8] за счет поглощения так

называемых “amber” центров, в которых ее объясняют многовакансионными комплексами. В ИК спектрах облученных быстрыми нейтронами CVD алмазов интенсивность полосы с ассиметричной формой и максимумом на  $4100\text{ см}^{-1}$  возрастала с повышением температуры отжига вплоть до  $1450\text{ °C}$  (рис. 3б), при этом ее максимум смещался с  $\sim 4075$  на  $\sim 4110\text{ см}^{-1}$ .

В [8] на основании анализа оптических спектров коллекции из 30 тысяч бриллиантов были установлены характерные полосы БФЛ для различных “amber” центров и исследовано их поведение при высокотемпературных отжигах, при этом большинство БФЛ (за исключением  $4065$ ,  $4112$  и  $4136\text{ см}^{-1}$ ) относилось к “amber” центрам, имеющим в своей структуре азот. Разложение полосы вблизи  $4100\text{ см}^{-1}$  на две компоненты лоренцевой формы с максимумами на  $4065$  и  $4112\text{ см}^{-1}$  и ширинами на полувысоте  $93$  и  $110\text{ см}^{-1}$ , соответственно (рис. 3, а) показало, что при отжиге полоса на  $4065\text{ см}^{-1}$  возрастает с меньшим темпом по сравнению с полосой на  $4112\text{ см}^{-1}$  (рис. 3б). Это соответствует предположению [8], что центры, ответственные за полосу  $4065\text{ см}^{-1}$ , являются прекурсорами “amber” центров, ответственных за полосу  $4112\text{ см}^{-1}$ . Как и в [8], отжиг при температурах  $1400$ - $1450\text{ °C}$  приводит к уменьшению поглощения в полосе  $4065\text{ см}^{-1}$ , тогда как полоса  $4112\text{ см}^{-1}$  отжигается при температурах около

$1850\text{ °C}$  [8]. Таким образом, показано, что “amber” центры могут формироваться при нейтронном облучении в CVD алмазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-72-00122.

### Библиографические ссылки/ References

1. Aharonovich I., Neu E. Diamond Nanophotonics. *Adv. Opt. Mater.* 2014; 2(10): 911-928.
2. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Phys. Rev. B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
3. Khomich A.A., Khmelnsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.).
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
5. Salustro S., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Noël Y., Maschio L., Dovesi R. Infrared and Raman spectroscopic features of the self-interstitial defect in diamond from exact-exchange hybrid DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016; 18(31): 21288-21295.
6. Khomich A.A., Dzeraviah A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmelnsky R.A., Poklonski N.A., et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *J. of Phys.: Conf. Ser.* 2018; 1135: 012019(6 pp.).
7. Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. The “amber centers” and their relation to the brown color in diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2005; 14(10): 1623-1629.
8. Hainschwang T., Notari F., Pamies G.A. Defect study and classification of brown diamonds with non-deformation-related color. *Minerals* 2020; 10(10): 914(35 pp.).

## ДВУХФОНОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННЫХ АЛМАЗАХ

А.А. Хомич<sup>1)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2)</sup>, А.И. Ковалев<sup>3)</sup>, М.В. Козлова<sup>4)</sup>, А.В. Хомич<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1,  
141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва,  
Россия, khmelnitskyra@lebedev.ru

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, kovalev.aleksand@gmail.com

<sup>4)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2,  
119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

Исследовано влияние облучения синтетических и природных алмазов быстрыми нейтронами с флюенсами  $\Phi$  от  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> до  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup> и последующих отжигов в диапазоне от 100 до 1650 °С на спектры ИК поглощения. Обнаружено, что радиационное повреждение алмазов вызывает уширение, длинноволновое смещение максимумов и снижение амплитуды характерных полос поглощения в области двухфононных переходов. Исследованы трансформации спектров ИК поглощения в ходе последовательных отжигов. Показано, что для образцов, облученных с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$  нейтронов / см<sup>-2</sup> и выше, отжики при предельных для алмаза температурах не приводят к полному восстановлению формы спектра и положения максимумов полос двухфононного поглощения. В работе обсуждаются возможные механизмы влияния радиационного повреждения на спектры двухфононного поглощения алмазов.

**Ключевые слова:** алмаз; облучение нейтронами; ИК поглощение; комбинационное рассеяние света.

## TWO-PHONON ABSORPTION IN RADIATION-DAMAGED DIAMONDS

A.A. Khomich<sup>1)</sup>, R.A. Khmelnitsky<sup>2)</sup>, A.I. Kovalev<sup>3)</sup>, M.V. Kozlova<sup>4)</sup>, A.V. Khomich<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq.,  
141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Lebedev Physical Institute RAS,  
53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia, khmelnitskyra@lebedev.ru

<sup>3)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kovalev.aleksand@gmail.com

<sup>4)</sup>Moscow State University,  
Leninskie Gory 1/2, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

The effect of irradiation of synthetic and natural diamonds with fast neutrons with fluences  $\Phi$  from  $1 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-2</sup> to  $1 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-2</sup> and subsequent annealing in the range from 100 to 1650 °C on the IR absorption spectra has been studied. It was found that radiation damage to diamonds causes broadening, long-wavelength shift of the maxima and a decrease in the amplitude of characteristic absorption bands in the two-phonon region. This is the first observation of the radiation damage effect on the two-phonon absorption spectra in crystals with a diamond structure. The transformations of the IR absorption spectra in the course of successive annealing have been investigated. It has been shown that for samples irradiated with  $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$  neutrons per cm<sup>2</sup>, annealing at the extremal temperatures for diamond does not lead to a complete restoration of the spectrum shape of the two-phonon absorption bands. The IR spectroscopic data are compared with the Raman spectra of the same samples. The possible mechanisms of the radiation damage effect on the two-phonon absorption spectra of diamonds are discussed, in particular, an effective increase in the lattice constant due to a high concentration of defect complexes, irradiation-induced amorphization of diamond, and the formation of inclusions of non-diamond sp<sup>3</sup>-carbon as a result of irradiation and high-temperature annealing.

**Keywords:** diamond; neutron irradiation; IR absorption; Raman scattering.



## Введение

В совершенном алмазе оптическое поглощение отсутствует во всем спектральном диапазоне вплоть до межзонных переходов вблизи 5.4 эВ, а при более низких энергиях возможно только поглощение с участием фононов, причем в отсутствие примесей и дефектов поглощение фотонов с образованием только одного фонона запрещено правилами отбора. Единственная относительно интенсивная полоса поглощения в беспримесном алмазе - поглощение с образованием двух фононов, которое наблюдается в диапазоне 1650-2665  $\text{см}^{-1}$ . Считается, что коэффициент поглощения в области двухфононного поглощения в алмазе имеет фундаментальный характер, поэтому спектры поглощения в области двухфононной полосы используются в качестве калибровки для определения толщины при обработке спектров поглощения природных алмазов.

Цель работы – исследовать влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига алмазов на их спектры двухфононного поглощения.

## Материалы и методы исследования

Пластины природных и CVD алмазов облучались в потоке быстрых нейтронов интенсивностью  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  флюенсами  $\Phi$  от  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Отжиг проводился в течение 60 минут в печи с графитовыми стенками в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температурах от 200 до 1650 °С. ИК спектры измерялись после каждого отжига на спектрометрах PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR и Bruker 70v FT-IR. При расчете коэффициента поглощения в качестве толщины образца применялась его толщина до облучения, то есть эффект свеллинга (распухания) алмаза вследствие радиационного повреждения не учитывался.

## Результаты эксперимента

После облучения быстрыми нейтронами с флюенсами  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и более алмазы становились полностью непрозрачными на просвет и за счет обуслов-

ленного высокой концентрацией радиационных дефектов интенсивного однофононного поглощения ( $1350 \text{ см}^{-1}$  и ниже) и возрастающей в коротковолновую сторону обусловленной  $\text{sp}^2$ -углеродом широкой полосы поглощения, оставались относительно прозрачными только в диапазоне 1400-2500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). В этом спектральном интервале в необлученных алмазах доминирует полоса двухфононного поглощения с характерными максимумами на 1975, 2030 и 2160  $\text{см}^{-1}$  и коэффициентами поглощения  $\sim 13\text{-}14 \text{ см}^{-1}$  [1]. До облучения нейтронами коэффициенты поглощения в исследовавшихся алмазах совпадали с литературными данными [1].

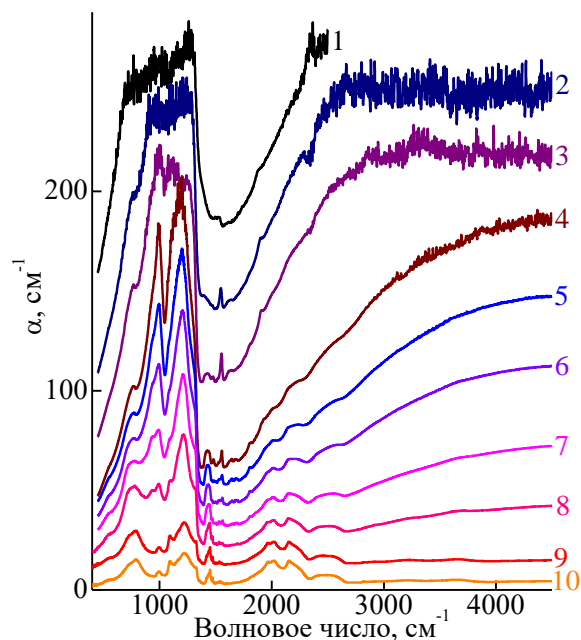


Рис. 1. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 и (17) - 1540 °С. Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали  
Fig. 1. IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 and (17) - 1540 °C. For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

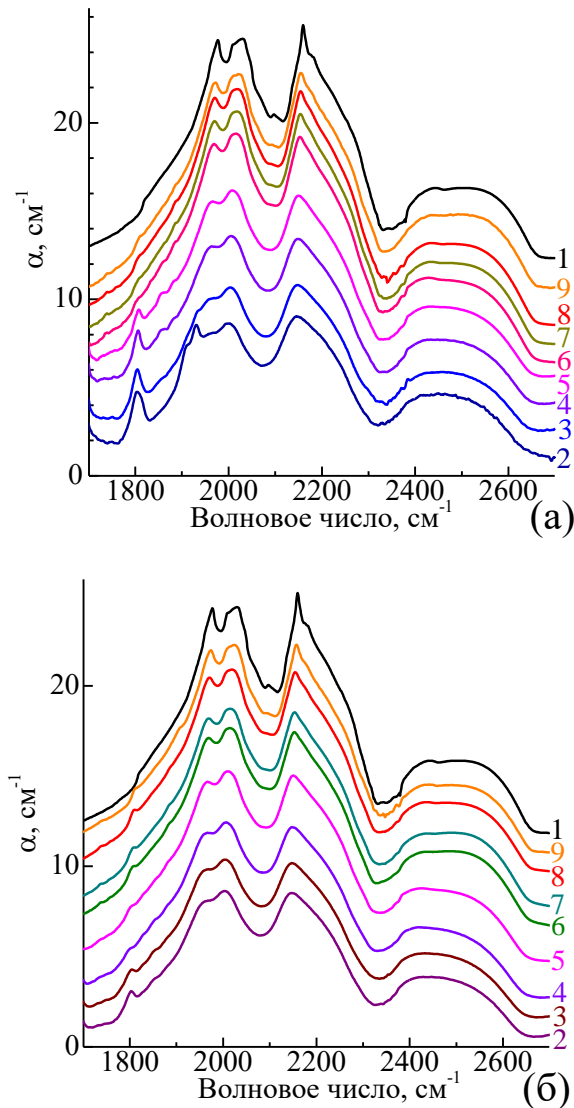


Рис. 2. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 765, (3) - 825, (4) - 870, (5) - 935, (6) - 1175, (7) - 1260, (8) - 1310 °C, (9) - 1500 °C (а) и облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 900, (3) - 940, (4) - 1005, (5) - 1150, (6) - 1375, (7) - 1465, (8) - 1555 °C, (9) - 1680 °C (б). Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали

Fig. 2. IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 765, (3) - 825, (4) - 870, (5) - 935, (6) - 1175, (7) - 1260, (8) - 1310 °C, (9) - 1500 °C (a) and irradiated with fast neutrons with fluence  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 900, (3) - 940, (4) - 1005, (5) - 1150, (6) - 1375, (7) - 1465, (8) - 1555 °C, (9) - 1680 °C (b). For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

Нейтронное облучение существенно влияет как на форму двухфононной полосы поглощения, так и на ее амплитуду. Даже после восстанавливающих отжига при температурах вплоть до 765 °C коэффициент поглощения в максимуме полосы почти в два раза ниже, чем в необлученном алмазе (рис. 2). По мере повышения температуры происходит отжиг дефектов, которые проявляется как в спектре однофононного поглощения, так и в диапазоне 1350-1850  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1).

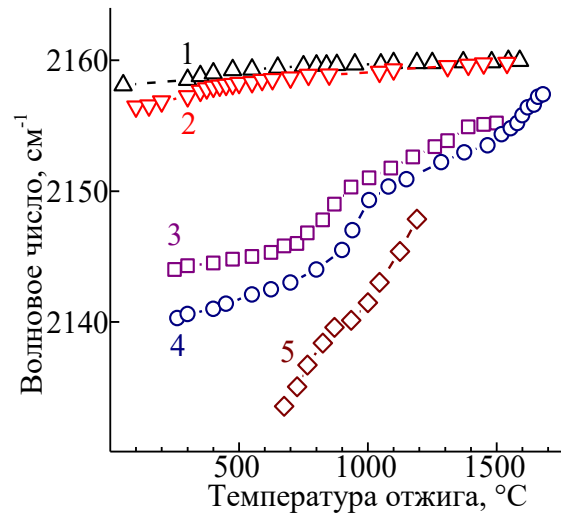


Рис. 3. Положение максимума на 2160  $\text{см}^{-1}$  полосы двухфононного ИК поглощения в CVD алмазах, облученных быстрыми нейтронами с флюенсами  $1 \cdot 10^{18}$  (1),  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $1 \cdot 10^{19}$  (3),  $2 \cdot 10^{19}$  (4), и  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (5) в зависимости от температуры их отжига

Fig. 3. Position of the maximum at 2160  $\text{см}^{-1}$  of the two-phonon IR absorption band in CVD diamonds irradiated with fast neutrons with fluences  $1 \cdot 10^{18}$  (1),  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $1 \cdot 10^{19}$  (3),  $2 \cdot 10^{19}$  (4), and  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  in dependence on their annealing temperatures

В результате высокотемпературных отжигов полоса двухфононного поглощения в ИК спектрах CVD алмазов, облученных с флюенсами  $1 \cdot 10^{18}$  и  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  практически восстанавливает свою форму и положение максимумов (рис.3), тогда как спектры алмазов с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и выше не восстанавливаются даже после отжигов при предельно высоких для отжига алмаза при нормальном давлении (отжиги алмаза при температурах около 1700 °C приводят к необратимой графитизации алмазной поверхности).

## Обсуждение результатов

Облучение алмаза быстрыми нейтронами каскадного повреждения приводит к частичной аморфизации алмаза и его распуханию, причем с увеличением флюенса  $\Phi$  нейтронов доля аморфного алмаза [2] и эффективный параметр решетки [3] также возрастают. Аморфизованный алмаз в спектрах КР проявляется в виде широкого интенсивного бозонного пика с максимумом на  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ , а также в виде структурной полосы, повторяющей форму плотности фононных состояний, обусловленной эффектом конфайнмента фононов (рис. 4) [2].

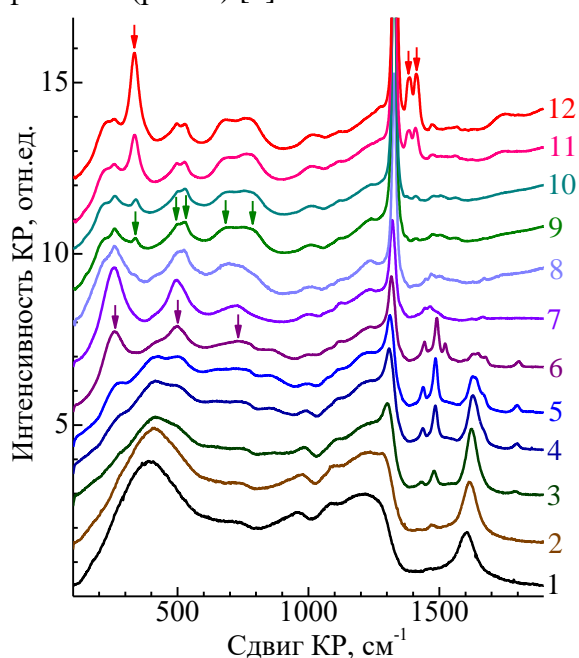


Рис. 4. Трансформация при отжигах спектров КР CVD алмаза, облученного быстрыми нейтронами с  $\Phi = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и отожженного в течение 1 часа при температурах: (1) – 260, (2) – 450, (3) – 550, (4) – 700, (5) – 800, (6) – 900, (7) – 1005, (8) – 1285, (9) – 1375, (10) – 1465, (11) – 1520 и (12) – 1555 °C

Fig. 4. Transformation upon annealing of the Raman spectra of CVD diamond irradiated with fast neutrons with  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  and annealed for 1 hour at temperatures: (1) 260, (2) 450, (3) 550, (4) 700, (5) 800, (6) 900, (7) 1005, (8) 1285, (9) 1375, (10) 1465, (11) 1520 and (12) 1555 °C

Отжиг приводит к восстановлению алмазного пика КР (отсутствовавшего в спектрах алмазов с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и выше), но одновременно в спектрах КР появляет-

ся по меньшей мере три серии полос (отмечены стрелками на рис.4) с интенсивностью, соизмеримой с алмазным пиком. Сами спектры КР меняются немонотонно с ростом температуры отжига, что находится в согласии с поведением положения максимумов в спектрах двухфононного поглощения (рис. 3).

Важно отметить, что отмеченные стрелками частоты не совпадают с частотами фононов в особых точках для известных аллотропов углерода. Мы считаем, что смещение в длинноволновую сторону и уменьшение интенсивности полосы двухфононного поглощения обусловлено наличием в объеме облученных нейтронами (и отожженных) алмазов аморфизованных областей с удельной плотностью, отличной от алмазной, и областей, обогащенных высокой концентрацией структурно-упорядоченных дефектов. Дополнительный вклад в изменение формы полосы двухфононного поглощения и величины константы взаимодействия «фотон – двухфононный процесс» (в сторону снижения) может вносить эффективное увеличение параметра решетки (свеллинг) в радиационно-поврежденном алмазе.

Работа выполнена при поддержке гранта 20-52-04002 РФФИ, гранта Ф21-137 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (ИК спектроскопия) и проект РНФ 20-72-00122 (КР спектроскопия).

## Библиографические ссылки/ References

1. Mildren R.P. Intrinsic optical properties of diamond. In Optical Engineering of Diamond. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag: Mildren, R.P., Rabeau, J.R., Eds.; 2001; pp. 1-34.
2. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.)
3. Vance E. X-ray study of neutron irradiated diamond. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1971; 4(3): 257-262.

## РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТАЛИ 08X18N10T ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

И.И. Чернов<sup>1)</sup>, М.С. Стальцов<sup>1)</sup>, Б.А. Калинин<sup>1)</sup>, П.С. Джумаев<sup>1)</sup>, А.С. Диков<sup>2)</sup>, И.А. Иванов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный Исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Каширское ш. 31, 115409 Москва, Россия

<sup>2)</sup>Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 1050032 Алматы, Казахстан  
*i\_chernov@mail.ru, m.staltsov@gmail.com, BAKalin@mephi.ru, PSDzhumaev@mephi.ru,*  
*dikov@inp.kz, igor.ivanov.inp@gmail.com*

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучено влияние облучения высокоэнергетическими ионами  $\text{Fe}^{10+}$  и  $\text{Ni}^{11+}$  при 650 °С до дозы 100 сна на развитие вакансионной пористости, изменение химического и структурно-фазового состава стали 08X18N10T. Обнаружено двугорбое распределение пор по размеру по глубине мишеней, что вызвало два максимума распухания на расстояниях 4-5 и 8-9 мкм (облучение ионами железа) и 4-7 и 8.5-10 мкм (облучение ионами никеля) от облученной поверхности. Обнаружено перераспределение химических элементов как на поверхности, так и в объеме облученной стали, в частности, обеднение границ зерен хромом и обогащение их железом и никелем. Кроме этого, установлено радиационно-стимулированное растворение частиц второй фазы (карбидов/карбонитридов титана). При этом в объемах вокруг вакансионных пор выявлено формирование зон с повышенной концентрацией титана. Показано, что такое интенсивное растворение второй фазы в конце пробега бомбардирующих частиц отсутствует вследствие потери ими значительной доли энергии. В отличие от облучения ионами железа, при облучении ионами никеля перераспределение легирующих элементов между границами зерен и телом зерна, как и перераспределение их в локальных объемах в глубине материала, значительно менее выражены.

**Ключевые слова:** аустенитная сталь; ионное облучение; радиационное распухание; сегрегационные явления; изменение фазового состава.

## RADIATION EFFECTS IN STEEL 0.08C18Cr10NiTi UNDER IRRADIATION WITH HIGH-ENERGY IRON AND NICKEL IONS

I.I. Chernov<sup>1)</sup>, M.S. Staltsov<sup>1)</sup>, B.A. Kalin<sup>1)</sup>, P.S. Dzhumayev<sup>1)</sup>, A.S. Dikov<sup>2)</sup>, I.A. Ivanov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>National Research Nuclear University "MEPhI", 31 Kashirskoe Sh., 115409 Moscow, Russia

<sup>2)</sup>Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 1050032 Almaty, Kazakhstan

Development of vacancy porosity, changes in the chemical and structural-phase composition of austenitic 08Cr18N10T steel were studied under irradiation by high energy  $\text{Fe}^{10+}$  and  $\text{Ni}^{11+}$  ions by means of transmission electron microscopy (TEM). To study the microstructure evolution over the targets depth, TEM samples were cut perpendicular to irradiated surface by the focused ion beam. A double-humped void size distribution and two swelling maxima at distances of 4-5 and 8-9  $\mu\text{m}$  (irradiation by iron ions) and at distances of 4-7 and 8.5-10  $\mu\text{m}$  (nickel ions) were found over the targets depth. Total swelling of irradiated samples did not exceed fractions of a percent regardless the pore nucleation depth and type of bombarding ions due to low density of voids. Redistribution of chemical elements both on the surface and in the bulk of irradiated steel was found, in particular, depletion of grain boundaries in chromium with the formation of a layer rich in chromium along the grain boundaries, and enrichment of boundaries by iron and nickel. In the deep layers of the material, the redistribution of elements is more local in nature, which may be due to the fact that the main sinks are dislocations and free surfaces of voids forming during the irradiation. It was established radiation-stimulated dissolution of second phase particles (titanium carbonitrides) in addition. In this case, the formation of zones with an increased titanium concentration was revealed in the volumes around the vacancy pores. It is shown such an intense dissolution of second phase is absent at the end of the path of bombarding particles. Redistribution of alloying elements between the grain boundaries and the grain body as well as their redistribution in local volumes in the depth of the material are much less pronounced during irradiation with nickel ions in contrast to irradiation by iron ions.

**Keywords:** austenitic steel; ion irradiation; radiation swelling; segregation phenomena; structural-phase composition changes.



## Введение

Экономичность реакторов на быстрых нейтронах (БР) возрастает при увеличении глубины выгорания ядерного топлива, но для этого нужны новые конструкционные материалы для оболочек твэлов с большей радиационной стойкостью. Однако использование их в БР невозможно без всестороннего исследования поведения структуры, механических, жаропрочных, радиационных, коррозионных и др. свойств под облучением. Облучение в ядерном реакторе дорого для исследователя, требует длительного времени вследствие долгого облучения и выдержки для спада наведенной активности. В связи с этим привлекательны исследования путем облучения в ускорителях тяжелых ионов, поскольку требуемые дозы достигаются за несколько десятков (иногда сотни для достижения больших повреждающих доз) часов облучения, несмотря на то что имитационные исследования имеют целый ряд известных недостатков, главное – невозможность полностью смоделировать облучение в ядерном реакторе [1].

## Материалы и методы исследования

Для исследования выбрана хорошо изученная во всех отношениях гомогенная сталь 08X18H10T в аустенизированном состоянии (1050 °C, 1 ч, вода), в структуре которой присутствовали только первичные карбонитриды Ti(C, N). Облучение проведено в импульсном ускорителе ДЦ-60 в филиале Института ядерной физики РК (г. Нур-Султан) ионами  $^{56}\text{Fe}^{10+}$  с энергией 98 МэВ и  $^{58}\text{Ni}^{11+}$  с энергией 101,5 МэВ до дозы 100 сна при 650 °C. Структура, химический и фазовый состав поверхности необлученных и облученных образцов изучены в РЭМ JEOL JSM7500F (Япония), EVO-50 (Германия) с приставками для элементного анализа, атомно-силовом микроскопе AIST-NT Smart SM-1000 (США). Образцы для ПЭМ были приготовлены методом FIB (фокусированного ионного пучка, Focused Ion Beam) путем вырезания их

перпендикулярно облученной поверхности. Исследование микроструктуры по глубине мишеней проведено в сканирующе-просвечивающем электронном микроскопе Titan G2 80-200 S/TEM (США).

## Результаты и их обсуждение

**Эффекты на поверхности.** После облучения ионами железа обнаружено сильное травление границ зерен, обеднение их Cr и O, обогащение Fe, Mn и Ni [2], что согласуется с литературными данными, полученными на других сталях, облученных в иных условиях [3]. После облучения ионами  $\text{Ni}^{11+}$  травления границ зерен, как и существенного перераспределения легирующих элементов и примесей по поверхности, не обнаружено.

При облучении ионами как железа, так и никеля, в зерне образуются характерные структуры, но отличающиеся в зависимости от вида ионов не только морфологией, но и химическим и фазовым составом. Если после облучения ионами железа в теле зерен образуется столбчатая структура, состоящая из оксидов хрома [2], то, как видно на рис. 1, после облучения ионами никеля образовалась не столбчатая структура, а сформировались некие новообразования на поверхности, имеющие форму глобул или наростов.

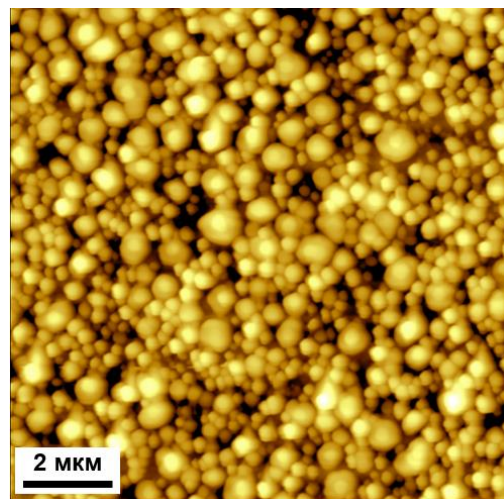


Рис. 1. Топография поверхности образца стали 08X18H10T после облучения ионами  $\text{Ni}^{11+}$   
Fig. 1. Surface topography of 08Cr18N10T steel specimen after irradiation by  $\text{Ni}^{11+}$  ions

Элементный анализ показал, что наросты на стали, облученной ионами никеля, содержат значительно больше O, Cr, Ti, повышенное количество Si, но меньше Fe, чем области поверхности, находящиеся между наростами, т.е., в отличие от облучения ионами железа, новообразования на поверхности представляют собой смесь оксидов хрома, титана и кремния. При этом содержание Ni как в наростах, так и на участках между ними, значительно меньше номинального (6-7 мас. % против ~10 мас. %) для исследованной стали 08X18H10T.

Общим в изменении фазового состава стали при облучении ионами  $Ni^{11+}$  и  $Fe^{10+}$  является то, что многие частицы первичных карбидов (карбонитридов) титана  $Ti(C, N)$ , первоначально присутствовавшие на поверхности стали, под ионной бомбардировкой диссоциируют (рис. 2). Можно полагать, что атомы углерода, освободившиеся из распавшихся карбидных частиц, имея намного большую, чем атомы титана, подвижность в аустените при 650 °C [4], равномерно растворились в матрице (см. рис. 2, г), а оставшиеся на том месте богатые титаном области поверхности (см. рис. 2, в) уже не содержат повышенного содержания углерода, т.е. такие области уже не являются карбидами титана.

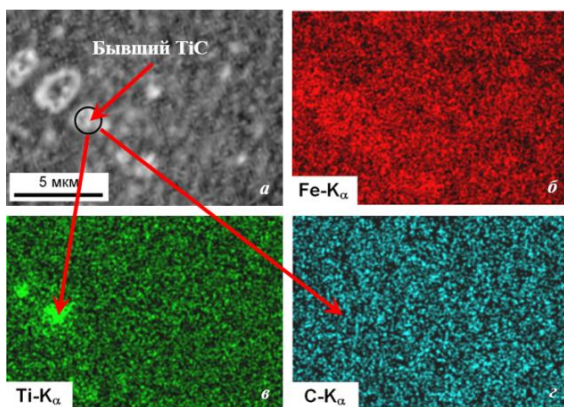


Рис. 2. Общий вид исходной поверхности (а) и карта распределения элементов по поверхности облученного образца стали 08X18H10T (б-г)

Fig. 2. General view of the initial surface (a) and the map of elements distribution on the surface irradiated sample of 08Cr18Ni10Ti steel

**Эффекты в объеме.** Сегрегационные явления протекают и в объеме облучаемого материала. На рис. 3 показано локальное перераспределение элементов в объеме облученного образца на глубине 6-7 мкм от поверхности. Как видно, в области интенсивного радиационного воздействия наблюдаются сегрегация Ni и обеднение этих же областей железом и хромом.

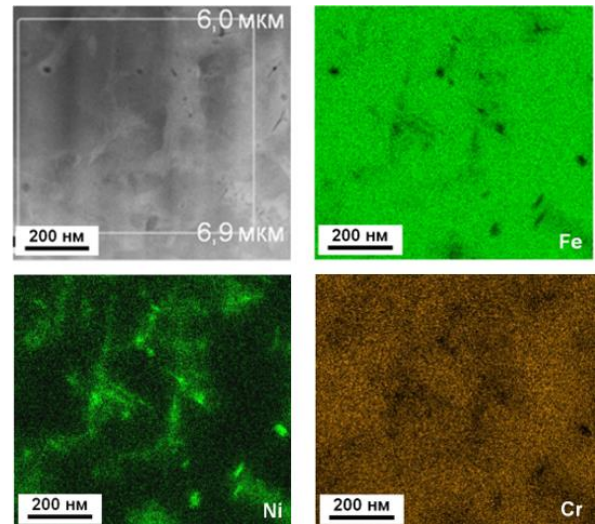


Рис. 3. Микроструктура стали 08X18H10T после облучения ионами  $Fe^{10+}$  и карта распределения основных элементов на глубине ~6-7 мкм

Fig. 3. Microstructure of 08Cr18Ni10Ti steel after irradiation by  $Fe^{10+}$  ions and the map main elements distribution at a depth of ~ 6-7 μm

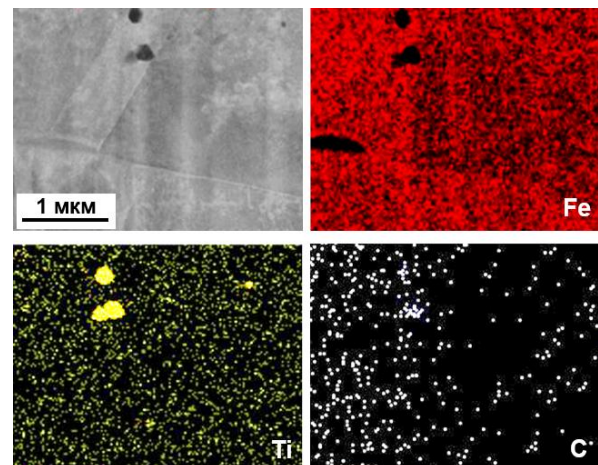


Рис. 4. Диссоциация карбидов титана в объеме стали под облучением ионами  $Ni^{11+}$

Fig. 4. Dissociation of titanium carbides particles in the bulk of steel under irradiation by  $Ni^{11+}$  ions

При облучении ионами никеля происходят такие же структурно-фазовые изменения как на поверхности, так и в объеме ма-



териала, что и при облучении ионами железа, а именно – растворение (распад) первичных карбонитридов титана (рис. 4).

Поскольку после распада карбонитридов титана и равномерного растворения углерода в матрице титан остается на месте бывших карбидных частиц, на основе полученных результатов сделано логичное предположение, что времена облучения ионами  $\text{Fe}^{10+}$  (313 ч) и  $\text{Ni}^{11+}$  (720 ч), т.е. времена выдержки образцов при 650 °С вполне достаточны для образования предвыделений или мелкодисперсных выделений фазы Лавеса  $\text{TiFe}_2$  имея ввиду то, что Ti ограниченно растворим в  $\gamma\text{-Fe}$  только в температурном интервале от ~900 до ~1300 °С, и при 650 °С может присутствовать в аустенитной стали только в виде интерметаллида [5].

То, что приведенные выше результаты вызваны именно ионным облучением, демонстрирует рис. 5.

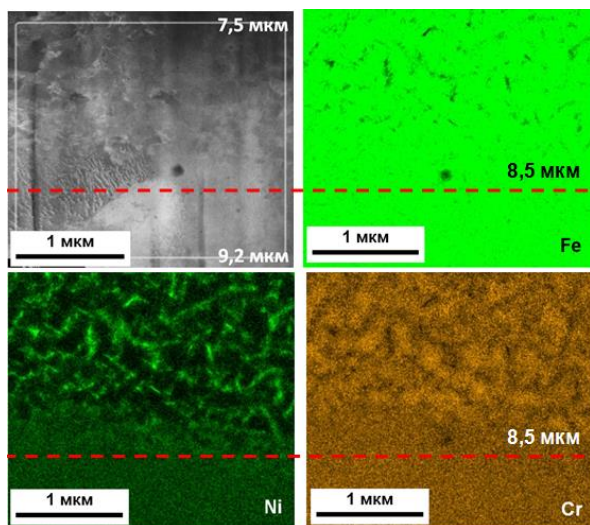


Рис. 5. Сегрегационные явления до 8.5 мкм и равномерное распределение легирующих элементов в объеме стали на глубинах более 8.5 мкм

Fig.5. Segregation phenomena up to 8.5 microns and uniform distribution of alloying elements in the volume of steel at depths of more than 8.5 microns

Сегрегации Ni и обеднение этих областей Fe и Cr имеет место только в области радиационного воздействия до ~8.5 мкм. На глубинах более ~8.5 мкм повреждение структуры отсутствует, и наблюдается равномерное распределение легирующих эле-

ментов в объеме стали.

Другим важным изменением микроструктуры облученной стали является образование вакансионной пористости при ионном облучении, которое вызывает радиационное распухание облучаемого материала (рис. 6). Как видно на снимке, полученном в STEM, после ионного облучения при 650 °С в стали развиваются ограниченные поры невысокой плотности с максимальным размером ~40 нм, однако крайне низкая их плотность, а также высокая для выбранной стали температура облучения вызывают радиационное распухание не выше долей процента.

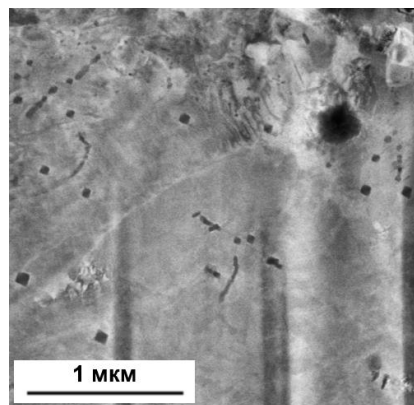


Рис. 6. Типичный вид вакансионных пор в стали, облученной ионами  $\text{Ni}^{11+}$

Fig.6. Typical view of voids in steel irradiated by  $\text{Ni}^{11+}$  ions

При облучении как ионами Fe, так и Ni, обнаружено двугорбое распределение пор по размеру по глубине мишеней, что вызвало два максимума распухания на расстояниях 4-5 и 8-9 мкм (облучение ионами Fe) и 4-7 и 8.5-10 мкм (облучение ионами Ni) (рис. 7). Сделан вывод о том, что минимум распухания соответствует максимуму концентрации внедренных атомов Fe и Ni, т.е. внедренные атомы рекомбинируют с радиационными вакансиями на глубине около 7–8 мкм вследствие высокой растворимости их в облучаемом материале (железе) в отличие от комбинации V (мишень) – Ni (бомбардирующие частицы), в которой внедряемые атомы малорастворимы в облучаемой мишени и вся пористость развивается в слое максимального поврежде-



ния структуры [6].

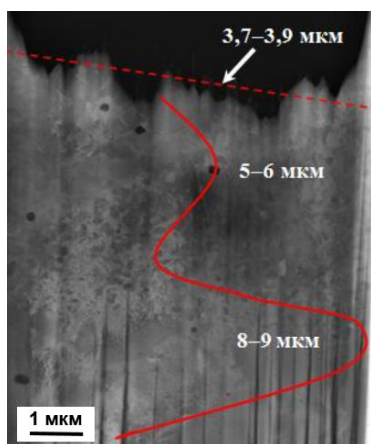


Рис. 7. Распухание по глубине образца стали 08X18Ni10T после облучения ионами  $\text{Fe}^{10+}$   
Fig. 7. Swelling along the depth of the 08Cr18Ni10Ti steel specimen after irradiation by  $\text{Fe}^{10+}$  ions

### Заключение

Облучение ионами  $\text{Fe}^{10+}$  и  $\text{Ni}^{11+}$  формирует разную морфологию поверхности: в первом случае наблюдается травление границ зерен, обеднение их Cr, O и обогащение Ni, формирование столбчатой структуры, состоящей из оксида хрома; во втором случае травление и существенное перераспределение легирующих элементов не обнаружены, однако наблюдаются новообразования, состоящие из смеси оксидов Cr, Ti и Si. В глубине перераспределение элементов носит локальный характер. При облучении  $\text{Ni}^{11+}$  и  $\text{Fe}^{10+}$  как на поверхности, так и в объеме стали частицы первичных карбидов титана диссоциируют, атомы C равномерно распределяются в зерне, а оставшиеся на месте карбида атомы Ti образуют выделения фазы Лавеса  $\text{TiFe}_2$ . Максимальный размер обнаруженных пор составляет  $\sim 40$  нм, а распределение вакансионного распухания по глубине образцов носит двугорбый характер, причем независимо от глубины залегания пор общее распухание облученной стали не превышает долей процента.

### Библиографические ссылки

1. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С., Резниченко Э.А., Рожков В. В., Черняева Т.П. Не-

которые проблемы физики радиационных повреждений материалов. Киев: Наукова думка, 1979. 40 с.

2. Staltsov M.S., Chernov I.I., Dikov A.S., Ivanov I.A. Surface evolution of the 18Cr10NiTi steel under irradiation by 98 MeV  $^{56}\text{Fe}^{10+}$  ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2021; 491: 59-65.
3. Was G.S., Wharry J.P., Frisbie B., Wirth B.D., Morgan D., Tucker J.D. et al. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys. *J. Nucl. Mater.* 2011; 411: 41-50.
4. Калинин Б.А., Платонов П.А., Тузов Ю.В., Чернов И.И., Штромбах Я.И. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Том 6. Конструкционные материалы ядерной техники. Москва: НИЯУ МИФИ; 2021. 736 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник в 3-х т. Москва: Машиностроение, 1996.
6. Chernov I.I., Stal'tsov M.S., Kalin B.A., Aung Kyaw Zaw, Drozhzhina M.V., Nikolaeva I.D. et al. Particularities of vanadium microstructure development during irradiation by 7.5 MeV  $\text{Ni}^{2+}$  ions at 650 °C. *Atomic Energy* 2015; 118(6): 400-404.

### References

1. Zelenskiy V.F., Neklyudov I.M., Ozhigov L.S., Reznichenko E.A., Rozhkov V. V., Chernayeva T.P. Nekotoryye problemy fiziki radiatsionnykh povrezhdeniy materialov. Kiyev: Naukova dumka, 1979. 40 p. (In Russian)
2. Staltsov M.S., Chernov I.I., Dikov A.S., Ivanov I.A. Surface evolution of the 18Cr10NiTi steel under irradiation by 98 MeV  $^{56}\text{Fe}^{10+}$  ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2021; 491: 59-65.
3. Was G.S., Wharry J.P., Frisbie B., Wirth B.D., Morgan D., Tucker J.D. et al. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys. *J. Nucl. Mater.* 2011; 411: 41-50.
4. Kalin B.A., Platonov P.A., Tuzov Yu.V., Chernov I.I., Shtrombakh Ya.I. Fizicheskoye materialovedeniye: Uchebnik dlya vuzov. Tom 6. Konstruktsionnyye materialy yadernoy tekhniki. Moskva: NIYAU MIFI; 2021. 736 p. (In Russian)
5. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem / Spravochnik v 3-kh t. Moskva: Mashinostroyeniye, 1996. (In Russian)
6. Chernov I.I., Stal'tsov M.S., Kalin B.A., Aung Kyaw Zaw, Drozhzhina M.V., Nikolaeva I.D. et al. Particularities of vanadium microstructure development during irradiation by 7.5 MeV  $\text{Ni}^{2+}$  ions at 650 °C. *Atomic Energy* 2015; 118(6): 400-404.

# СЕКЦИЯ 3 МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

## SECTION 3 MODIFICATION OF MATERIAL PROPERTIES

### INFLUENCE OF SWIFT HEAVY IONS IRRADIATION ON CARRIER TRANSPORT OF POLYIMIDE FILMS

Julia Fedotova<sup>1)</sup>, Pavel Apel<sup>2)</sup>, Alexander K. Fedotov<sup>1)</sup>, Alexey Pashkewich<sup>1), 3)</sup>, Ivan Svito<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,*

*11 Babrujskaja Str., 220006 Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup>*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,*

*13 Lavrentyev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia*

<sup>3)</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia*

<sup>4)</sup>*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*

In the present paper we report results concerning the influence of Swift Heavy Ions (SHI) irradiation on the mechanisms of electron transport in 22  $\mu\text{m}$  thick polyimide (PI) films. The PI films were subjected to SHI irradiation with fluences  $1 \times 10^8$  ions/cm<sup>2</sup>. The following etching of latent tracks with the 13% NaOCl solution resulted in the formation porous PI membranes (PPI). It is shown that the formation of carboxyl (COOH) moieties on the internal surfaces of the formed pores results in creation of highly-conductive layers along the pores. Experimental and modelling studies of transversal I – V characteristics in Cu/PI/Cu and Cu/PPI/Cu structures in the temperature range 240 - 300 K have shown that the low-temperature carrier transport is due to the formation of space charge limited current and described by the improved Mott-Gurney law developed in Mark-Helfrich model.

**Keywords:** polyimide; carrier transport; porous membranes; swift heavy ion irradiation.

#### Introduction

Polyimides (PI) of the Kapton type are among the most frequently used modern polymer materials. PIs have high thermal stability, good mechanical, electric and dielectric characteristics, as well as compatibility with the human body. Therefore, they attract considerable attention for use in various applied fields (in biomedicine [1], electronics and electrical engineering [2-6], etc.). In addition, PI films have a good ability to planarize the surface, low values of mechanical stresses and high fields of electrical breakdown [6], which creates prospects for the use porous PI membranes (PPI) as substrates for flexible electronics. including in the form of with artificially formed vertical channels (pores) formed by etching latent tracks arising from irradiation with Swift Heavy Ions (SHI) [7].

The aim of this work is to study in detail the mechanisms of electron transport in Cu/PI/Cu (Fig. 1a, c) and Cu/PPI/Cu (Fig. 1b, d)

structures.

#### Experimental techniques

The paper compares the dependences of the current density  $j$  on the electric field  $E$  in the pristine PI film and porous PI membranes (PPI) in the temperature range 240-300 K at  $E < 5 \cdot 10^5$  V/m. An average diameter of pores was about 1  $\mu\text{m}$ . The electric field was applied perpendicular to the surface of the structure and directed along pores. In addition, to determine the dielectric constant in Cu / PI / Cu and Cu / PPI / Cu structures, the low-frequency dependences of the impedance were measured at 300 K.

The membranes were made from PI film of Kapton-H type (DuPont, USA) in two stages: (a) irradiation with SHI of PI foil and (b) its subsequent chemical etching. PI films were irradiated by Xe ions with an energy of 1 MeV/nucleon and a fluence of  $(2-4) \cdot 10^8$  ion/cm<sup>2</sup> using the U-300 cyclotron in the

Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (JINR, Dubna) [7].

At the second stage of membrane formation, chemical etching of PI film in a 13% solution of sodium hypochlorite (NaOCl) 40–55 °C was used [8, 9]. At this stage, in the irradiated Kapton 22  $\mu\text{m}$  thick film, the latent tracks were removed transforming into hollow channels. After the manufacture of the porous membrane, copper layers with a thickness of  $d = 80\text{ nm}$  were deposited on both sides of it. As follows from optical microscopy (Fig. 1c, d), the density of pores was about 15.5%, and their average diameter

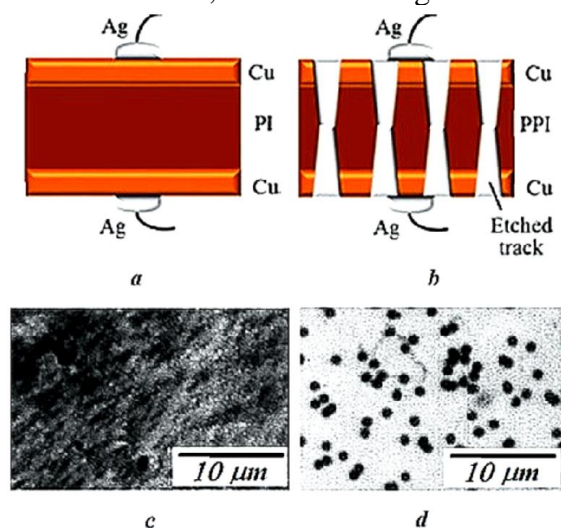


Fig. 1. Schematic cross-sectional view (a, b) and optical micrographs (c, d) of the studied samples of Cu / PI / Cu (a, c) and Cu / PPI / Cu (b, d) structures

was about 1.0  $\mu\text{m}$ . As seen from Fig. 1c and 1d, the pores were retained on the copper electrodes.

The impedance and transversal current-voltage (I-V) characteristics were measured on samples  $2 \times 3\text{ mm}^2$  in size. When measuring the dielectric constant in the frequency range 1-1000 kHz, an Agilent LCR meter was used. To measure the  $j(E)$  dependences and the impedance of the PI and PPI, copper wires 0.1 mm in diameter were attached to the electrical copper contacts on both their sides with silver paste (Fig. 1a, b). Then the wires were soldered with indium to the gold-plated electrical contacts of a special measuring cell. The cell with the sample was connected either to an impedance meter or inserted into a special measuring probe, which

was placed in a cryostat Cryogenics Ltd (London) based on a closed-cycle refrigerator and connected to the measuring circuit. Details of these experiments were described earlier in [10].

## Results & Discussion

The experimental dependences  $j(E)$  for the Cu / PI / Cu and Cu / PPI / Cu structures are shown in Fig. 2. To understand the mechanisms of charge carrier transport in the samples under study at different temperatures, the  $j(E)$  curves were plotted on different scales, corresponding to different models of electrical transport. These  $j(E)$  rearrangements were preliminary checked for models describing the mechanisms of trap-enhanced tunneling through the PI layer (Poole-Frenkel model) or emission of charge carriers from a metal electrode into a polymer (Schottky-Richardson model) [5, 8, 11-19]. Such rearrangements did not give a physically substantiated result for these models, since, according to the literature data, these models in polymides are valid only at temperatures much

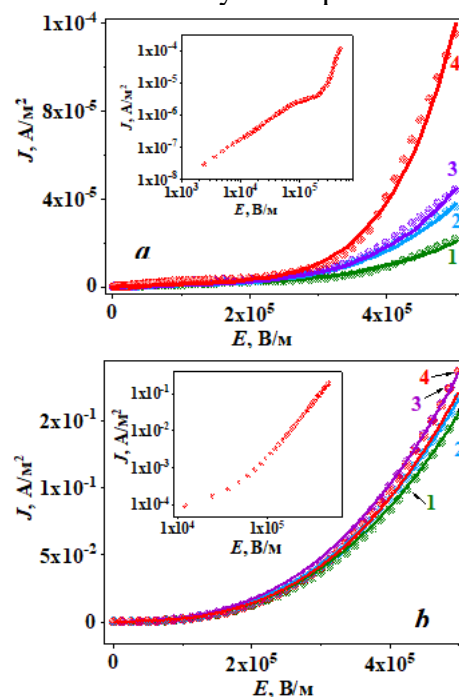


Fig. 2. Experimental (points) and calculated (solid lines) dependences of the current density  $J$  on the field strength  $E$  in linear coordinates for samples of the initial PI film (a) and porous membrane (b) at temperatures  $T$ , K: 1 -240, 2-260, 3-280, 4-300. The inset shows  $J(E)$  dependences in a logarithmic scale

higher than room temperature [5, 13-15].

The logarithmic rearrangement of the Experimental curves  $\text{Lg}(j) - \text{Lg}(E)$  for the studied structures gave two linear sections with different slopes (see insets to Figure 2). It turned out that the slope of linear sections in the region of weak fields  $E < 2 \cdot 10^4$  is close to 1 in accordance with the Mott-Gurney model for the space charge limited current (SCLC) [17, 20]. In higher fields, according to this model, there should be a transition from the linear law  $j(E)$  to the quadratic one. This transition occurs when the concentration of charge carriers injected from the metal electrode under the action of an electric field begins to exceed the concentration of equilibrium free charge carriers generated by thermal vibrations of the lattice. However, according to our experiments, the high-field contribution to the  $j(E)$  really has a power-law character  $j(E) \sim E^m$ , where  $m$  is much higher than 2. This can be described by the Mark-Helfrich SCLC model [16, 20]:

$$J(E) = en(T) \cdot \mu(T) \cdot E + e\mu N_c \left[ \frac{\varepsilon \varepsilon_0 m}{eN_t(m+1)} \right] \left[ \frac{2m+1}{m+1} \right] \frac{E^m}{d^{2m}} \quad (1)$$

In model (1), localized states with a density  $N_t$  are characterized by an exponential rather than a Gaussian energy distribution of electron traps. In this model, the exponent  $m$  determines the energy width  $E_{th} = 2mkT$  of the “tail” of localized states, which can be seen in the inset to Fig. 3a ( $k$  is the Boltzmann constant). In this case, the occupied states (below the Fermi level) are negative, while the empty ones (above the Fermi level) are neutral. The values of concentration  $n$  and mobility  $\mu$  of free carriers obtained by fitting the dependences  $j(E, T)$  according to model (1) are shown in Fig. 3. According to the simulation results, the values of other fitting parameters are in the ranges  $2 < m < 4.5$ ,  $56 < E_{th} < 140$  meV and  $3.4 \cdot 10^{20} < N_t < 1.3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

The above estimates of the fitting parameters (including those presented in Fig. 3) do not contradict the Mark-Helfrich model (1)

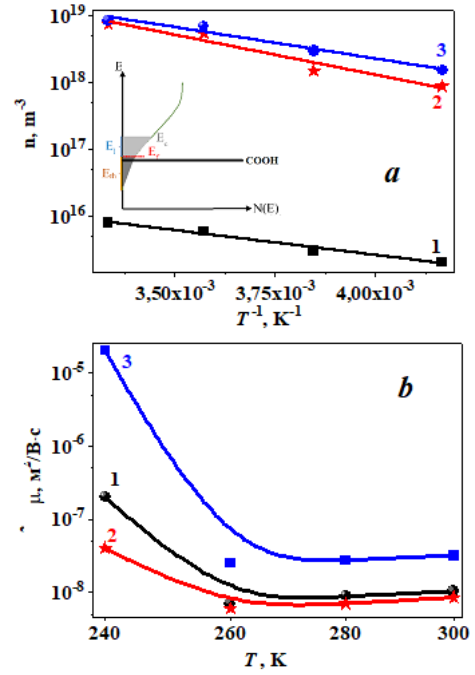


Fig. 3. Experimental (points) and approximated (solid lines) temperature dependences of the concentrations of free charge carriers  $n$  in Arrhenius coordinates (a), as well as their mobilities  $\mu$  (b) on a logarithmic scale for the investigated Cu/PI/Cu (1) and Cu/PPI/Cu (2) structures

and for all studied structures in the temperature range of 240-300 K as a whole lead to a satisfactory agreement between the calculated and experimental curves  $j(E)$  both in the region of weak fields (ohmic contribution) and in strong fields (power-law contribution to relation (1) with exponent  $m \geq 2$ ). In addition, we note that in the range of room temperatures for the initial Cu/PI/Cu structure, they are quite consistent with the known literature data for Kapton [2-5, 20-24]. Nevertheless, attention is drawn to a number of significant differences in the behavior of  $j(E, T)$  curves (and conductivity) and, accordingly, fitting parameters in different types of the studied structures.

The first feature follows from a comparison of the experimental curves  $j(E)$  in Fig. 2. It can be seen that the etching of pores in PI film leads to a sharp (by about 3-4 orders of magnitude) increase in the transverse current density, i.e. an increase in the conductivity of the membrane in comparison with the initial PI film. However, it turns out that in porous membranes  $j(E)$  curves themselves begin to depend on temperature much weaker (Fig.



3b) than was observed in the initial Cu/PI/Cu structure (Fig. 3a). This behavior correlates with the detected increased (by 3-4 orders of magnitude) concentration of electrons in porous membranes in comparison with the initial (unirradiated and unetched) PI film. We attribute this fact to the formation of carboxyl groups (COOH) on the pore walls during etching of PI films with sodium hypochlorite NaClO after SHI irradiation [25]. A small drop in the mobility of charge carriers observed in Fig. 3b for the porous membrane is apparently due to their additional scattering due to an increase in the concentration of carboxyl traps (see the sharp narrow peak of the density of states in the inset in Fig. 3a).

As a second feature, we note the largest observed deviations of the model  $j(E)$  dependences from the experimental ones in the range of intermediate values of the electric fields in the samples under study. This is clearly seen in the inset to Fig. 2a, where room temperature  $j(E)$  curves are shown in a logarithmic scale. In the literature, this fact is most often associated with the transition to the regime of the so-called limiting filling of traps in this range of electric field and temperature [26].

Basing on  $j(E)$  dependences, we have estimated numerically the thickness of a highly conductive layer (its other characteristic as well) that appears at the internal surfaces of pores as a result of latent tracks etching. These estimates are made on the assumption that this highly conductive layer consists of carboxyl groups (COOH), which create additional trapping states, along which can drift additional electrons injected by copper electrodes into the polyimide film.

According to the literature [27], the carboxyl groups COOH are practically flat and look like a trapezoid. The estimation of the thickness of the carboxyl groups layer on the internal surface of pores has given a value of 0.42 nm, which is close to the diameter of the atoms included in the COOH. The estimated packing density of carboxyl groups on the inner surfaces of the pores allowed to calculate the number of additional surface states

along the carboxyl groups layer. Taking into account the known shape and size of each carboxyl group, this calculation gave the number of states per pore of the order of  $7.5 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$ . Hence it follows that the bulk concentration of excess injected electrons that should drift through the highly conductive layer under impact of applied electric bias field for all pores is about of  $1 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ .

## Resume

In the present paper we have studied the influence of SHI irradiation on the mechanisms of electron transport polyimide films. We observed the formation of highly-conductive layers along the pores in PI films after their subjection by SHI irradiation with fluences  $1 \times 10^8 \text{ ions/cm}^2$  and following etching of latent tracks with the 13% NaOCl solution. It is shown that the formed layer is due to creation of carboxyl (COOH) moieties in the internal surface of pores. Experimental and modelling studies of transversal I – V characteristics in Cu/PI/Cu and Cu/PPI/Cu structures in the temperature range 240 - 300 K have shown that the low-temperature carrier transport is mainly due to space charge limited currents describing by the Mark-Helfrich model.

## References

1. Sun Y., Lacour S.P., Brooks R.A., Rushton N., Fawcett J., Cameron R.E. *J. of Biomed. Mater.* 2009; 90 (3): 648-655.
2. Dupont Kapton. Summary of properties. Bulletin "Kapton® Polyimide Film— Products of Decomposition" (H-16512).
3. Ghosh M.K., Mittal K.L. *Polyimides: Fundamentals and Application*. New York, Marcel Dekker, 1996. 891 p.
4. Muruganand S., Narayandass S.K., Mangalaraj D. and Vijayan M. Dielectric and conduction properties of pure polyimide films. *Polymer Int.* 2001; (50): 1080-1084.
5. Blythe A.R. *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press, New York, 1979. 475 p.
6. Volksen W., Miller R.D. and Dubois G. Low Dielectric Constant Materials. *Chem. Rev.* 2010; 110 (1): 56-110.
7. Flerov G.N., Apel P.Yu., Didyk A.Yu., Kuznetsov V.I., Oganessian R.Ts. *Atomic Energy (USSR)* 1989; 67: 274-279. (In Russian).

8. Boyd G.H. Desalination with Charged Nanopores, PhD thesis. University of California, Irvine, 2018.
9. Siwy Z., Apel P., Baur D., Dobrev D., Korchev Y., Nuemann R., et al. Preparation of Synthetic Nanopores with Transport Analogous to Biological Channels. *Surface Science* 2003; 532: 1061-1066.
10. Fedotov A.K., Prischepa S.L., Fedotova J.A., Bayev V.G., Ronassi A.A., Komissarov I.V., et al. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2020; 117: 113790-1-9.
11. Bellucci F., Khamis I., Senturia, S.D., Latanision R.M. Moisture effects on the electrical conductivity of kapton polyimide. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006; 137: 1778-1784.
12. Kim T.Y., Kim W.J., Lee T.H., Kim J.E. Electrical conduction of polyimide films prepared from polyamic acid (PAA) and preimidized polyimide (PI) solution. *EXPRESS Polymer Letters* 2007; 1(7): 427-432.
13. Nevin J.H. and Summe G.L. Conduction mechanisms in thin polyimide films. *Microelectron Reliab.* 1981; 21 (5): 699-705.
14. Ansari A.A. and Al-Marzouki F.M. Electrical conduction in polyimide films. *Indian J. Phys.* 1999; 73A (6): 789-792.
15. Sessler G.M., Hahn B., and Yoon D.Y. Electrical conduction in polyimide films. *J. Appl. Phys.* 1986; 60 (1): 318-326.
16. Mark P. and Helfrich W. Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *J. of Applied Physics* 1962; 33(1): 205-215.
17. Mott N.F., Gurney R.W. Electronic Processes in Ionic Crystals. Clarendon Press, Oxford 1940; 209 p.
18. Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices, New York: Wiley, 3rd ed., 2006; 842 p.
19. Lampert M.A. and Mark P. Current Injection in Solids. New York: Academic Press 1970; 351 p.
20. Rohr J.A. Measurements and Modelling of Space-Charge-Limited Current Transport in Organic Single-Carrier Devices. PhD thesis. Imperial College, London, 2018.
21. Lamb D. R. Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films. London, Methuen, 1967. 130 p.
22. Liang T., Makita Y., Kimura S. Effect of film thickness on the electrical properties of polyimide thin films. *Polymer* 2001; 42: 4867-4882.
23. Chisca S., Sava I., Musteata V., Bruma M. Dielectric and conduction properties of polyimide films. *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena.* 2011; 253-256.
24. Deligoez H., Yalcinyuva T., Ozguemus S., Yildirim S. Electrical Properties of Conventional Polyimide Films. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006; 100: 810-818.
25. Siwy Z., Dobrev D., Neumann R., Trautmann C., Voss K. Electro-responsive asymmetric nanopores in polyimide with stable ion-current signal. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 2003; 76 (5), 781-785.
26. Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Moshelev A.V., Ponomarev A.F. Estimation of the Parameters of Charge Carriers in Polymers in the Vicinity of the Threshold of Thermally Stimulated Switching *Physics of Solid State* 2008; 50(3): 568-572
27. Dence C.W. Determination of Carboxyl Groups. In: Lin S.Y., Dence C.W. (eds) *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg. 1992: 33-61.



## MICROWAVE PROPERTIES OF HOLLOW CARBON SPHERES WITH DIFFERENT ELECTRICAL CONDUCTIVITIES

Gleb Gorokhov<sup>1), 2)</sup>, Alexander Zharov<sup>3)</sup>, Jan Macutkevic<sup>2)</sup>, Thomas Ballweg<sup>4)</sup>,  
Vanessa Fierro<sup>3)</sup>, Dzmitry Bychanok<sup>1)</sup>, Polina Kuzhir<sup>5), 1)</sup>, Alain Celzard<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus;*

*glebgorokhov@yandex.ru, dzmitrybychanok@yandex.by*

<sup>2)</sup>*Vilnius University, 9 Sauletekio, LT-10222 Vilnius, Lithuania, jan.macutkevic@gmail.com*

<sup>3)</sup>*Universite de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000, Epinal, France,*

*alexander.zharov@univ-lorraine.fr, vanessa.fierro@univ-lorraine.fr,  
alain.celzard@univ-lorraine.fr*

<sup>4)</sup>*Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC, D-97082, Würzburg, Germany,  
thomas.ballweg@isc.fraunhofer.de*

<sup>5)</sup>*Institute of Photonics, University of Eastern Finland, 7 Yliopistokatu, FI-80101 Joensuu,  
Finland, polina.kuzhir@gmail.com*

Hollow carbon spheres (HCS) were prepared by hydrothermal treatment of sugar alcohols encapsulated in a UV-cured polymer followed by carbonization at different temperatures, ranging from 500 to 1500 °C. Spheres with a significant variation in electrical conductivity, in the range of  $10^{-6}$  –  $10^4$  S/m, were obtained in a controlled manner.

The electromagnetic properties of non-compact rectangular arrays of HCS were investigated in the microwave frequency range. The best absorption performance at 30 GHz was shown by the sample prepared at 700 °C, whose conductivity is optimized to achieve a high absorption ability at the given HCS shell thickness vs its skin depth.

**Keywords:** hollow carbon spheres; electromagnetic shielding; skin depth; metasurface.

### Introduction

Metamaterials and metasurfaces are the most efficient approach to obtain the perfect absorption of the electromagnetic wave at subwavelength geometrical parameters of the structures. Keeping the weight light and the thickness small as possible [1-3].

Unlike low-density carbonaceous porous irregular meshes such as aerogels [4, 5] and foams [6, 7], the hollow carbon spheres (HCS) manifested themselves as perfect resonant electromagnetic absorbers. With the dimensions of their geometrical features (pores, open windows between pores) close to electromagnetic radiation wavelength, HCS are potentially applicable as metaatoms or building blocks for metasurfaces or metamaterials of sophisticated geometry [8, 9].

The diameter of HCS is typically between ~100 nm to millimeters, while the wall thickness may vary from 2 nm and a few millimeters [10], while the surface porosity and conductivity may be also varied in a wide range. The high variability of HCS parameters makes them suitable for the development

of different metastructures, which in turn could be used as functional components of numerous passive microwave devices (filters, polarizers, lens, collimators, attenuators, etc).

We propose here a simple geometry, namely the non-compact packing of HCSs, in order to establish the main trends that could be expected for metastructures composed of a carbon skeleton with substantially different conductivities determined solely by the HCS processing conditions.

### Materials and methods

HCS were prepared by hydrothermal treatment of UV-cured spherical capsules filled with sugar alcohols, immersed in a 7.4 wt. % aqueous sucrose solution autoclaved at 180 °C for 24 h [8]. Then, the spheres were recovered, washed, dried, and pyrolyzed in an inert atmosphere, and finally sieved to recover only those with an average diameter of ~800 µm. The average wall thickness was ~50 µm. The pyrolysis temperature was varied from 500 to 1500 °C, resulting in the following conductivity values, which corre-

spond to the average of two measurements. As can be seen in Table 1, this simple difference in heat treatment provided a wide range of electrical properties, from dielectric to rather good conductors.

Table 1. Conductivity and skin-layer depth at 30 GHz of HCS prepared at different temperatures

Temp. °C	Conductivity, S/m	Skin-layer depth at 30 GHz, mm
500	$3.9 \times 10^{-6}$	1471,39
600	0.0013	80,59
700	100	0,29
800	3065	0,05
900	11400	0,03
1500	11250	0,03

The investigation of HCS electromagnetic properties was performed in 26 - 37 GHz frequency region (Ka-band) using Elmika R2-408 scalar network analyzer. The rectangular array of 18 spheres was placed into the cross-section of  $7.2 \times 3.4$  mm waveguide. Spheres were fixed by a double-sided scotch tape to avoid the electric contact between individual spheres. The array was oriented towards port 1 of the scalar analyzer in order to ensure the measurement of the spheres' reflection.

The scalar network analyzer records the relative amplitudes of the reflected and transmitted radiation, i.e., the scattering parameters of the system under study. The parameters  $S_{11}$  and  $S_{21}$  correspond to the reflection and transmission coefficients (R and T), respectively. The absorption coefficient can also be calculated as  $A = 1 - R - T$ .

## Results and discussion

In Figure 1 the reflection, transmission, and absorption coefficients at 30 GHz frequency of HCS arrays with different electrical conductivity are shown.

It can be seen that the temperature dependencies of material conductivity and the reflection coefficient of HCS arrays are in agreement. The reflection coefficient increases monotonically with conductivity increase, while the transmission coefficient

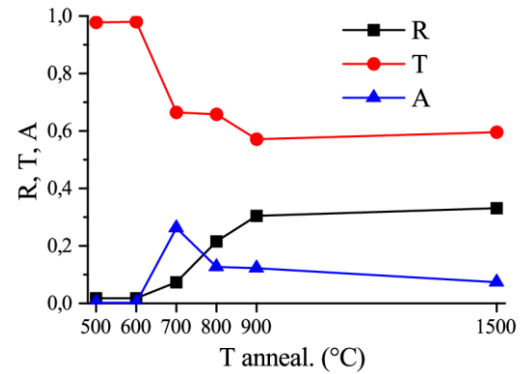


Fig. 1. Reflection (R), transmission (T) and absorption (A) coefficients at 30 GHz for rectangular arrays of HCS prepared at different temperatures

decreases. It is worth noting that the absorption coefficient, in this case, reaches a maximum for the sample prepared at 700 °C. This sample indeed combines two interesting parameters: its skin depth is higher than the HCS shell thickness, while the material remains sufficiently conductive to interact with the microwave radiation. Samples prepared at higher temperatures have a skin depth very close to the shell thickness, which means that their interaction with the EM-wave is similar to that of a solid sphere. HCS prepared at lower temperatures possess very low conductivity values, which makes their interaction with microwave radiation negligible compared to HCS prepared at higher temperatures.

## Conclusion

Hollow carbon spheres of sufficiently different conductivity have been produced with constant diameter and shell thickness. The study of their electromagnetic properties in the microwave frequency region revealed the strong dependence of electromagnetic response on the processing temperature. The maximum absorption at 30 GHz was achieved with the sample prepared at 700 °C. The skin depth of that sample is higher than the shell thickness, i.e. the radiation partially penetrates the spheres. Simultaneously the conductivity of material remains sufficient to achieve the interaction between the microwave radiation and the spheres array.

## Acknowledgements

This research was sponsored by the Horizon 2020 MSCA-RISE 734164 Graphene 3D project, NATO Science for Peace and Security Programme [grant G5697 CERTAIN “Globular carbon-based structures and metamaterials for enhanced electromagnetic protection”]

## References

1. Lin H., Ouyang M., Chen B., Zhu Q., Wu J., Lou N., et al. Design and Fabrication of Moth-Eye Sub-wavelength Structure with a Waist on Silicon for Broadband and Wide-Angle Anti-Reflection Property. *Coatings* 2018; 8: 360.
2. Chen H.-T., Taylor A.J., Yu N. A review of metasurfaces: physics and applications. *Rep Prog Phys* 2016; 79: 076401.
3. Holloway C.L., Kuester E.F., Gordon J.A., O'Hara J., Booth J., Smith D.R. An Overview of the Theory and Applications of Metasurfaces: The Two-Dimensional Equivalents of Metamaterials. *IEEE Antennas Propag Mag* 2012; 54:10-35.
4. Zou J., Liu J., Karakoti A.S., Kumar A., Joung D., Li Q., Khondaker S.I., Seal S., Zhai L. Ultralight Multiwalled Carbon Nanotube Aerogel. *ACS Nano* 2010; 4:7293–7302.
5. Hao C., Wang B., Wen F., Mu C., Xiang J., Li L., Liu Z. Superior microwave absorption properties of ultralight reduced graphene oxide/black phosphorus aerogel. *Nanotechnology* 2018; 29: 235604.
6. Bychanok D., Plyushch A., Piasotski K., et al. Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band. *Physica Scripta* 2015; 90: 094019.
7. Zhang Y., Huang Y., Zhang T., Chang H., Xiao P., Chen H., Huang Z., Chen Y. Broadband and Tunable High-Performance Microwave Absorption of an Ultralight and Highly Compressible Graphene Foam. *Advanced Materials* 2015; 27: 2049-2053.
8. Celzard A., Pasc A., Schaefer S., Mandel K., Ballweg T., Li S., Medjahdi G., Nicolas V., Fierro V. Floating hollow carbon spheres for improved solar evaporation. *Carbon* 2019; 146: 232-247.
9. Bychanok D., Li S., Sanchez-Sanchez A., et al. Hollow carbon spheres in microwaves: Bio inspired absorbing coating. *Applied Physics Letters* 2016; 108: 013701.
10. Li S., Pasc A., Fierro V., Celzard A. Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review. *J. Mater. Chem. A* 2016; 4: 12686-12713.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА Ti-Al-V-Cu, СИНТЕЗИРОВАННОГО КОМБИНИРОВАННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

А.В. Басалай<sup>1)</sup>, Н.Н. Черенда<sup>2)</sup>, А.Б. Петух<sup>2)</sup>,  
А.П. Ласковнев<sup>1)</sup>, А.Ю. Иобелло<sup>1)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, [anna.basalay@mail.ru](mailto:anna.basalay@mail.ru)

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [cherenda@bsu.by](mailto:cherenda@bsu.by)

<sup>3)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, [ast@hmti.ac.by](mailto:ast@hmti.ac.by)

В работе представлены результаты исследования фазового и элементного состава, структуры и микротвердости поверхности образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди, подвергнутых воздействию компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми в атмосфере азота. Показано, что комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков позволяет сформировать поверхностный сплав на основе титана, содержащий алюминий, ванадий, медь. Установлено, что фазовый и элементный состав сформированного поверхностного сплава, а также его прочностные характеристики зависят от энергии, поглощенной поверхностью образца.

**Ключевые слова:** структура; фазовый состав; титановый сплав Ti-6Al-4V; медь; микротвердость.

## ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF THE SURFACE ALLOY Ti-Al-V-Cu SYNTHESIZED BY COMBINED EXPOSURE OF ION-PLASMA FLOWS

A.V. Basalai<sup>1)</sup>, N.N. Cherenda<sup>2)</sup>, A.B. Petukh<sup>2)</sup>,  
A.P. Laskovnev<sup>1)</sup>, A. Yu. Isobello<sup>1)</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, [anna.basalay@mail.ru](mailto:anna.basalay@mail.ru)

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [cherenda@bsu.by](mailto:cherenda@bsu.by)

<sup>3)</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, [ast@hmti.ac.by](mailto:ast@hmti.ac.by)

Ti-Cu-Al-V alloys synthesized in the surface layer of Ti-6Al-4V by means of preliminary Cu coating deposition and subsequent treatment by compression plasma flows have been investigated in this work. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersion X-ray microanalysis, Vickers microhardness measurements were used for characterization. The findings showed that plasma exposure resulted in the formation of  $\alpha$ -Ti solid solution containing aluminum, vanadium, copper in the alloyed layer and of  $\delta$ -TiN on the surface. Increase of the energy absorbed by the surface during plasma impact (26-43 J/cm<sup>2</sup>/pulse) led to decrease of Cu concentration (2.7-0.5 at.%) in the analyzed layer. The surface alloy is characterized by a uniform distribution of Ti, Al, and V atoms (even at the minimum energy of the action of the compression plasma flows), in contrast to the distribution of these elements on the surface of the initial sample. The impact of compressive plasma flows generated in a nitrogen atmosphere resulted in its microhardness increase. The microhardness value after treatment varied in the range of 4.2-4.9 GPa depending on the treatment regimes. Structure refinement and titanium nitride formation could be the main reason for the microhardness increase.

**Keywords:** structure; phase composition; titanium alloy Ti-6Al-4V; copper; microhardness.

### Введение

Титановые сплавы широко использу-

ются при изготовлении медицинских имплантатов. Наиболее распространенным

сплавом на основе титана является ( $\alpha+\beta$ )-сплав Ti-6Al-4V благодаря его прочностным свойствам и высокой устойчивости к коррозии. Однако в ряде работ отмечается, что использование сплава типа Ti-Al-V в медицине в качестве компонентов эндопротезов может вызывать осложнения в организме человека из-за токсичности ванадия и алюминия, содержащихся в составе сплава. Кроме того, увеличение числа операций эндопротезирования влечет за собой рост количества инфекционных осложнений. Бактериальная инфекция – одна из распространенных причин выхода из строя имплантатов на основе титана. Поэтому разработка сплавов Ti с бактериальными ингибирующими свойствами является актуальной задачей.

Улучшение антибактериальных свойств может быть достигнуто путем дополнительного поверхностного легирования сплава Ti-6Al-4V атомами меди. В качестве элемента, формирующего новый сплав на основе титана с антибактериальными свойствами, была выбрана медь, которая обладает высокой антимикробной эффективностью [1-2]. Медь является важным элементом нескольких ферментов и метаболизируемым агентом, а также способна усиливать васкуляризацию и способствовать остеогенной дифференцировке и заживлению костей и имеет низкую цитотоксичность. Кроме того, медь имеет низкую стоимость по сравнению с другими антимикробными материалами (Ag, Au, Pd, Pt).

Целью данной работы являлось изучение элементного и фазового состава, структуры и микротвердости сформированного поверхностного сплава на основе титана.

### Материалы и методы исследования

Формирование поверхностного сплава на основе титана, содержащего медь, осуществлялось предварительным осаждением покрытия меди толщиной ~ 1 мкм на образцы сплава Ti-6Al-4V методом вакуумного катодно-дугового оса-

ждения и последующим воздействием компрессионными плазменными потоками (КПП). В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения [3]. Обработка образцов КПП осуществлялась тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Расстояние между образцом и срезом катода электро-разрядной системы варьировалось в диапазоне 8-14 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии, в диапазоне 26-43 Дж/см<sup>2</sup>. Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455VP. Элементный состав образцов определялся методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV в геометрии параллельного пучка в Cu K $\alpha$ -излучении. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.5 Н.

### Результаты и их обсуждение

Воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди ведет к плавлению покрытия и поверхностного слоя подложки, их жидкофазному перемешиванию и последующему сверхбыстрому охлаждению (до 10<sup>7</sup> К/с) [3]. В результате действия этих процессов происходит формирование поверхностного сплава на основе титана, содержащего Cu, Al, V. Кроме того, при воздействии КПП, плазмообразующим веществом которых

является азот, происходит дополнительное легирование азотом.

По данным РСМА (табл. 1) содержание основных легирующих элементов алюминия и ванадия в исходном образце соответствует марочному составу для сплава Ti-6Al-4V. Введение дополнительных легирующих элементов (меди и азота) снижает относительную концентрацию основных легирующих элементов – алюминия и ванадия. Изменение их концентрации может быть обусловлено нормированием концентрации на 100 %, как и в любом спектральном методе. С увеличением плотности поглощенной энергии происходит снижение концентрации меди, что связано с эрозией поверхностного слоя при плазменном воздействии [4] и увеличением толщины расплавленного слоя [5].

Табл.1 Концентрация элементов, вес. %  
Tabl. 1 Concentration of elements, wt. %

Исследуемая система	Плотность энергии $Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	Концентрация элементов, вес. %				
		Ti	Al	V	Cu	N
Исходный Ti-6Al-4V	-	89.9	6.1	4.0	-	-
Cu/Ti-6Al-4V	26	84.8	4.3	3.5	2.7	4.7
	30	85.5	4.5	3.5	1.9	4.6
	37	86.7	4.5	3.4	0.9	4.5
	43	87.4	4.6	3.4	0.5	4.1

На рис. 1 представлены распределения титана, меди и легирующих элементов сплава по поверхности исходного образца Ti-6Al-4V и образца системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 26 Дж/см<sup>2</sup>. Как видно из рис. 1б переплавленный слой характеризуется равномерным распределением атомов Ti, Al и V (уже при минимальной энергии воздействия КПП), в отличие от распределения данных элементов на поверхности исходного образца (рис. 1а).

Изменение элементного состава поверхностного слоя приводит к изменению фазового состава исследуемых образцов. На рис. 2 представлены результаты анализа фазового состава исследуемых образцов.

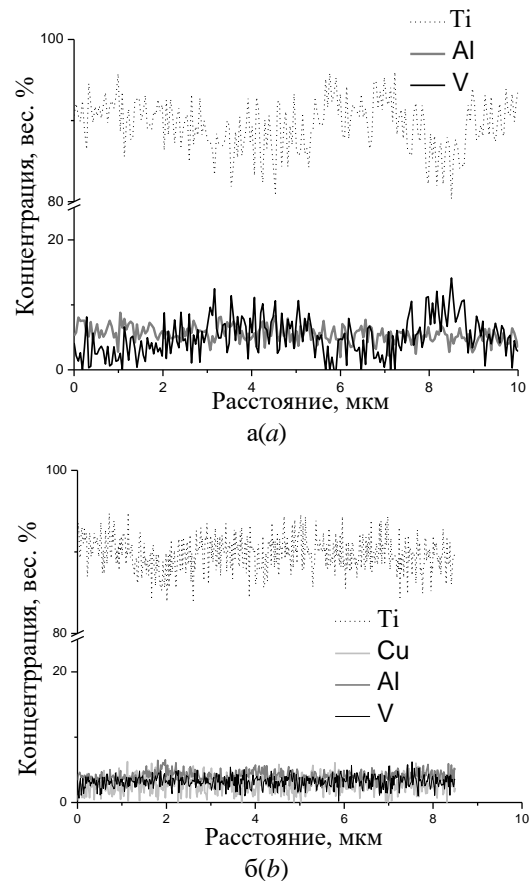


Рис. 1. Распределение элементов Ti, Al, V и Cu вдоль произвольных линий на поверхности исходного образца (а) и образца системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП ( $Q=26$  Дж/см<sup>2</sup>) (б)  
Fig. 1. Distribution of elements Ti, Al, V and Cu along arbitrary lines on the surface of the initial sample (a) and the sample of the Cu/Ti-6Al-4V system after the impact of the CPF ( $Q= 26$  J/cm<sup>2</sup>) (b)

В исходном образце с покрытием дифракционные линии  $\alpha$ -Ti смещены в сторону больших дифракционных углов относительно эталона, так как основной фазой сплава Ti-6Al-4V является твердый раствор замещения  $\alpha$ -Ti (Al, V).

На дифрактограммах образцов после воздействия КПП дифракционные линии меди отсутствуют. В тоже время, на левой стороне всех дифракционных линий  $\alpha$ -Ti появляются «плечи», которые могут свидетельствовать о формировании дополнительной фазы на основе  $\alpha$ -Ti с большим параметром решетки, например, мартенситной или твердого раствора с участием атомов примеси большего, чем у титана радиуса. Интенсивность линий этой фазы уменьшается с увеличением плотности



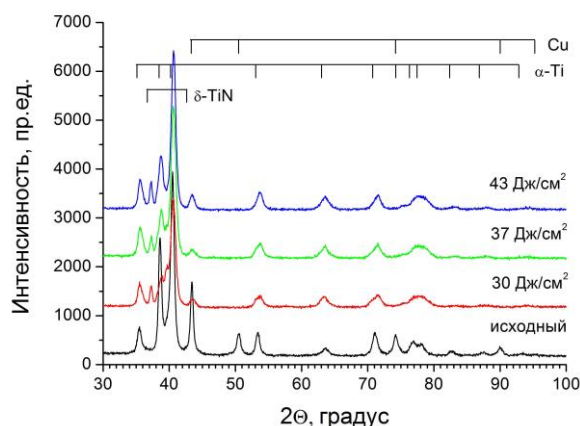


Рис. 2. Участки дифрактограмм исходного образца сплава Ti-6Al-4V с покрытием Cu и образцов, обработанных КПП

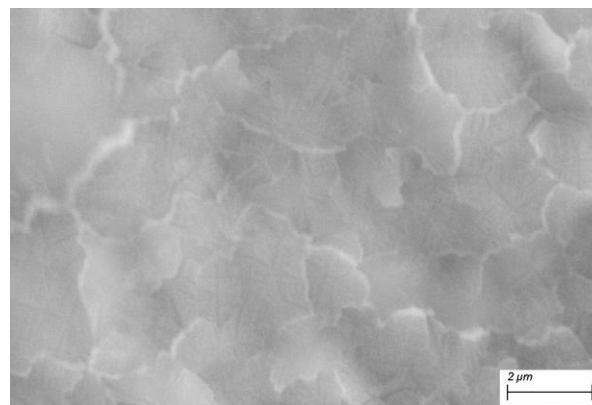
Fig. 2. Areas of diffraction patterns of the initial sample of the Ti-6Al-4V alloy with a coating Cu and samples after CPF treatment

энергии, поглощаемой поверхностью.

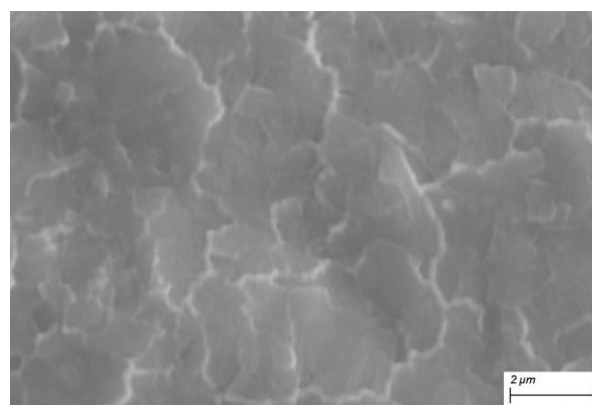
Кроме того, наблюдается появление линий δ-TiN, интенсивность которых увеличивается с увеличением плотности поглощенной энергии. Формирование поверхностного слоя нитрида титана δ-TiN как раствора замещения происходит с уменьшением его параметра решетки. Появление нитрида после воздействия КПП обусловлено взаимодействием атомов титана на поверхности с атомами остаточной атмосферы вакуумной камеры на этапе охлаждения поверхностного слоя после распада плазменного потока [5].

Формирование нитридной пленки на поверхности образцов сплава при воздействии подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 3). Как видно на рисунке, для всех режимов воздействия характерно формирование дендритной структуры, которая может быть вызвана как термическим, так и концентрационным переохлаждением. Размер зерна сформированной структуры не превышает 2 мкм.

Описанные выше изменения структуры, элементного и фазового состава поверхности при воздействии КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди приводят к увеличению микротвердости поверхностного слоя.



a(a)



b(b)

Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности образцов системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при  $Q=26$  Дж/см² (а) и  $Q=43$  Дж/см² (б)

Fig. 3. SEM images of the surface of samples of the Cu/Ti-6Al-4V system after exposure to the CPF at  $Q=26$  J/cm² (a) and  $Q=43$  J/cm² (b)

Микротвердость исходного образца сплава Ti-6Al-4V составила 3.65 ГПа. Увеличение в 1.2-1.3 микротвердости поверхностного слоя наблюдается для всех режимов обработки КПП, что может быть обусловлено влиянием нескольких факторов, таких как диспергирование микроструктуры, формирование нитрида титана δ-TiN, изменение концентрации элементов в твердых растворах титана.

### Заключение

Воздействие КПП на систему Cu/Ti-6Al-4V приводит к формированию поверхностного сплава на основе титана, алюминия, ванадия и меди, содержащего атомы азота. Фазовый и элементный состав сформированного поверхностного сплава, а также его прочностные характеристики

зависят от энергии, поглощенной поверхностью образца. С увеличением поглощенной энергии происходит уменьшение концентрации меди. Установлено формирование нитрида титана  $\delta$ -TiN, объемная доля которого увеличивается с увеличением поглощенной энергии. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается увеличением микротвердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (договор № T21Y-004).

### Библиографические ссылки

1. Zhang E., Li F., Wang H., Liu J., Wang Ch., Li M. et al. A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: preparation and antibacterial property. *Materials Science & Engineering* 2013; 33 (7): 4280–4287.
2. Li G., Wang Y., Qiao L., Zhao R., Zhang Sh., Zhang R. et al. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surface & Coatings Technology* 2019; 135: 74–85.
3. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анишич В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ; 2013. 248 с.
4. Черенда Н.Н., Лейви А.Я., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Яловец А.П. и др. Механизмы эрозии поверхности металлов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2013; 58(9/3): 159–163.
5. Cherenda N.N., Basalai A.V., Uglov V.V., Laskovnev A.P., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. Phase composition and mechanical properties of Cu–Ti alloys synthesized in the surface layer of copper by plasma impact on the Ti/Cu system. *Vacuum* 2019; 167: 452–458.

### References

1. Zhang E., Li F., Wang H., Liu J., Wang Ch., Li M. et al. A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: preparation and antibacterial property. *Materials Science & Engineering* 2013; 33 (7): 4280–4287.
2. Li G., Wang Y., Qiao L., Zhao R., Zhang Sh., Zhang R. et al. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surface & Coatings Technology* 2019; 135: 74–85. (In Russian).
3. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Kvasov N.T. Modifikatsiya materialov kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of materials by compressive plasma flows]. Minsk: BGU; 2013. 248 s. (In Russian).
4. Cherenda N.N., Leyvi A.Ya., Uglov V.V., Astashinskiy V.M., Kuz'mitskiy A.M., Yalovets A.P. i dr. Mekhanizmy erozii poverkhnosti metallov pri vozdeystvii kompressionnykh plazmennyykh potokov [Mechanisms of erosion of the surface of metals under the influence of compressive plasma flows]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2013; 58(9/3): 159–163.
5. Cherenda N.N., Basalai A.V., Uglov V.V., Laskovnev A.P., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. Phase composition and mechanical properties of Cu–Ti alloys synthesized in the surface layer of copper by plasma impact on the Ti/Cu system. *Vacuum* 2019; 167: 452–458.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова  
*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН,  
Крюковский туп. 4, ИПКОН РАН, 111020 Москва, Россия,  
bunin\_i@mail.ru, xabosi@mail.ru*

С использованием методов растровой электронной микроскопии, микротвердометрии, определения краевого угла смачивания и других методов изучены особенности изменения структурного состояния поверхности, механических (микротвердости), физико-химических и технологических свойств сульфидных минералов и кварца при воздействии импульсно-периодического диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении. В результате действия продуктов низкотемпературной плазмы, электрического поля и других факторов излучения разряда происходило разупрочнение минералов, изменение морфологии, шероховатости, краевого угла смачивания поверхности минеральных образцов и флотационной активности сульфидных минералов от времени плазменной обработки. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности и эффективности применения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении для разупрочнения тонкодисперсных минеральных комплексов и улучшения технологических (флотационных) свойств сульфидных минералов.

**Ключевые слова:** диэлектрический барьерный разряд; геоматериалы; поверхность; микротвердость; флотация.

## MODIFICATION OF THE SURFACE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF GEOMATERIALS UNDER THE EXPOSURE OF A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

Igor Zh. Bunin, Nataliya E. Anashkina, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova  
*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, xabosi@mail.ru*

We studied the mechanisms of changes in the structural state of the surface, mechanical (microhardness), physicochemical and technological properties of sulfide minerals and quartz when exposed to a pulse-periodic dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. Scanning electron microscopy, microhardness testing, wetting angle determination and other methods have been used. Various modes of the development of a barrier discharge with a change in the applied voltage and pulse repetition rate are considered, and the operating parameters of the pulses initiating the discharge, at which the most significant changes in the structure-sensitive properties of minerals were observed, are established. In the process of plasma processing of minerals, the gas temperature in the working zone of the discharge cell of the barrier discharge did not exceed the temperature of the dielectric barrier and remained on the order of room temperature for 10-60 s. Samples of minerals were exposed to a pulsed barrier discharge in two different ways, namely: (i) macro-samples of minerals were placed in the discharge, so that the working surfaces of the samples were located on the surface of the dielectric barrier. (ii) The mineral particles of the crushed samples were separated from the dielectric barrier by a small air gap, therefore, the mineral particles could move over the barrier during the discharge process. As a result of the action of low-temperature plasma products, electric field and other factors, softening of minerals, changes in morphology, roughness, contact angle of wetting of the surface of mineral samples and flotation activity of sulfide minerals from the time of plasma treatment occurred. The results of this work indicate the fundamental possibility and efficiency of using a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure to soften the finely disseminated mineral complexes and to improve the technological (flotation) properties of sulfide minerals.

**Keywords:** dielectric barrier discharge; geomaterials; surface; microhardness; flotation.

## Введение

В настоящее время воздействие неравновесной, низкотемпературной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с низкой температурой рабочего газа и высокими электронными температурами [1] используется в качестве перспективного, технологичного и энергосберегающего способа модификации состава, структуры и свойств поверхности различных материалов, в том числе геоматериалов (минералов, горных пород, руд и продуктов их переработки) [2, 3].

В данной работе представлены экспериментальные данные о влиянии воздействия в импульсно-периодическом режиме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении на структурное состояние поверхности, механические (микротвердость), физико-химические и технологические (флотационные) свойства сульфидных минералов и кварца.

## Материалы и методы исследования

Исследования проводили на пробах измельченных сульфидных минералов (арсенопирит  $\text{FeAsS}$ , пирит  $\text{FeS}_2$ , сфалерит  $\text{ZnS}$ ; размер частиц от 100 до 63 мкм) и плоскопараллельных полированных образцов размером  $10 \times 10 \times 4.5$  мм (галенит  $\text{PbS}$ , пирротин  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ ), а также образцах природного жильного кварца ( $\text{SiO}_2$ ).

Обработку минеральных проб низкотемпературной плазмой импульсного (субнаносекундного) диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении проводили при нормальных условиях и следующих параметрах иницирующих разряд импульсов: длительность импульса – 8 мкс, длительность переднего фронта импульса – 250–300 нс, амплитуда напряжения на электродах в ячейке барьерного разряда – 20 кВ, частота повторения импульсов – 16 кГц; диапазон изменения времени обработки образцов НТП –  $t_{\text{обр}} = 10\text{--}150$  с. Размеры электродов разрядной ячейки ДБР существен-

но превышали длину межэлектродного промежутка, который составлял ~5 мм.

Температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение  $t_{\text{обр}} = 10\text{--}60$  с. При увеличении времени обработки минералов до 150 с температура могла повышаться до 150–200°C. Пластины минералов помещали в разряд, так что рабочие поверхности образцов располагались на поверхности диэлектрического барьера; минеральные частицы измельченных проб были отделены от диэлектрического барьера небольшим воздушным промежутком, что создавало возможность свободного перемещения частиц над барьером в процессе разряда.

Изменение морфологии и химического состава поверхности минералов в результате воздействия ДБР изучали методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ – РСМА). Микротвердость минералов определяли по методу Виккерса ( $HV$ , МПа; ГОСТ-2999-75): микротвердомер ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 100 г для образцов сульфидных минералов, 200 г — кварца, время нагружения — 10–15 с. Краевой угол смачивания ( $\Theta^\circ$ ) поверхности образцов кварца водой измеряли методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2–3 мм с использованием цифрового оптического микроскопа и программы для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [4].

Электродный потенциал ( $E$ , мВ) пирротина до и после плазменной обработки измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды (pH 6–12). Рабочий электрод размером  $\sim 10 \times 10 \times 5$  мм изготавливали из кристаллов минерала без видимых дефектов и включений; электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Сравнительную флотационную ак-

тивность пирита, арсенопирита и сфалерита до и после воздействия ДБР проводили на образцах измельченных минералов (1.0 г) в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 20 мл при расходе флотационного реагента (этилового ксантогената калия) 200 г/т для арсенопирита и пирита и 50 г/т – сфалерита; pH 9.5 (CaO).

### Результаты и их обсуждение

В условиях излучения ДБР на поверхность образцов минералов оказывали действие следующие эффективные факторы [1, 5]: импульсное электрическое поле высокой напряженности, ионный ветер, переносимый к поверхности образцов электрический заряд; возможно, повышенная температура диэлектрического барьера (при  $t_{обр.}=100-150$  с) а также такие химически активные соединения, как озон, оксиды азота и другие соединения.

В результате воздействия электрического поля, микроразрядов в активной зоне ячейки барьерного разряда и образующегося в электрических разрядах озона происходили следующие изменения морфологии и микротвердости поверхности минералов. По данным РЭМ, на поверхности образцов галенита происходило образование дефектов правильной треугольной формы (рис. 1а) вследствие удаления микрокристаллических фрагментов (микровыколов), по всей видимости, под действием пондеромоторных сил в области сильного электрического поля. Изменение морфологии поверхности обусловило разупрочнение и существенное снижение микротвердости минерала  $HV$  с  $\sim 117$  МПа (в исходном состоянии) до 91 МПа ( $t_{обр.}=50$  с); относительное изменение (снижение) микротвердости ( $\Delta HV$ ) составило 22%.

На поверхности сфалерита образовывались микроканалы электрического пробоя, окаймленные веществом натечных образований (рис. 1б), по данным РСМА — оксидных (гидроксидных) микро- и нанопаз; относительное снижение микротвер-

дости минерала составило  $\sim 19\%$  (с 316 МПа до 257 МПа). На поверхности халькопирита образовывались дефекты неправильной формы (рис. 1в), что вызвало снижение микротвердости минерала на  $\sim 30\%$  (с 488 МПа до 343 МПа),

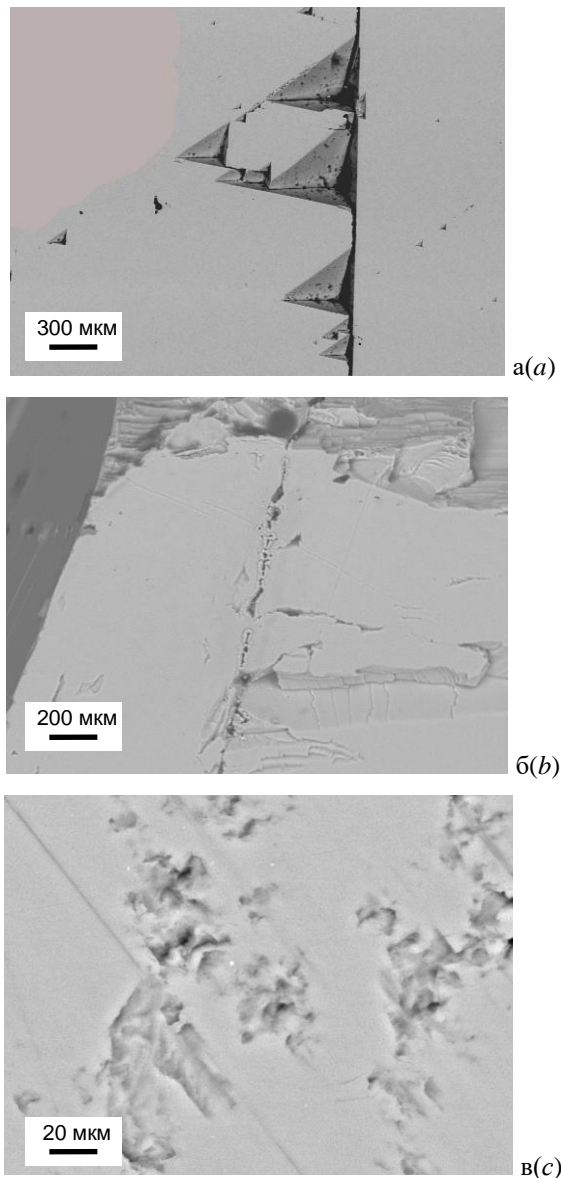


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности галенита (а), сфалерита (б) и халькопирита (в) после воздействия диэлектрического барьерного разряда ( $t_{обр.}=10-30$  с)

Fig. 1. SEM-images of (a) galena, (b) sphalerite, and (c) chalcopyrite surfaces after exposure to a dielectric barrier discharge ( $t_{treat.}=10-30$  с)

В результате предварительной кратковременной ( $t_{обр.}=10-30$  с) плазменной обработки измельченных проб арсенопирита, пирита и сфалерита происходило из-

менение флотационной активности сульфидных минералов, а именно, — повышение флотуемости сфалерита на 6% (с 45 до 51%) и снижение выхода арсенопирита и пирита в пенный продукт флотации на 5% (с 12 до 7%) и 22% (с 37 до 15%) соответственно.

Воздействие продуктов ДБР вызывало повышение положительных значений электродного потенциала пирротина на 10-65 мВ в области изменения pH 5.5-9.6. При pH 9.7-12 наибольшие изменения электродного потенциала установлены для режима кратковременной ( $t_{обр}=10$  с) обработки минерала: наблюдался сдвиг потенциала в область отрицательных значений ( $E=-60$  мВ), что предопределяет эффект снижения сорбционной и флотационной активности пирротина.

С увеличением времени плазменной обработки ( $t_{обр}=10-150$  с) на поверхности образцов кварца (породообразующий минерал, твердость по Моосу 7) наблюдали образование микродефектов неправильной формы размером  $\leq 3$  мкм, происходило сглаживание неровностей поверхности, что обуславливало разупрочнение и последовательное снижение микротвердости минерала с  $\sim 1420$  МПа до 1320 МПа в исходном и измененном при  $t_{обр}=150$  с состояниях соответственно; максимальное относительное изменение (снижение) микротвердости  $\Delta HV_{max}$  составило  $\sim 7\%$ .

Краевой угол смачивания водой поверхности кварца изменялся немонотонно с увеличением времени плазменной обработки: в результате кратковременного воздействия ( $t_{обр}=10-30$  с) происходило увеличение  $\Theta^\circ$  с  $44^\circ$  до  $53^\circ$ , что свидетельствует о повышении гидрофобности минеральной поверхности, и снижение  $\Theta^\circ$  до  $48^\circ$  при  $t_{обр}=150$  с.

## Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности и эффективности применения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении для разупрочнения

тонкодисперсных минеральных комплексов, направленного изменения структурных и физико-химических свойств поверхности, улучшения флотационных свойств сульфидных минералов, а также разупрочнения и флотационного разделения порообразующих минералов, в частности выделение (очистки) кварца.

## Библиографические ссылки

1. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 с.
2. May F., Hamann S., Quade A., Brüser V. Froth flotation improvement by plasma pretreatment of sulfide minerals. *Minerals Engineering* 2017; 113(11): 95-101.
3. Дмитриев С.В., Григорьев И.В. Перспективы использования диэлектрического барьерного разряда при электростатической сепарации. *Обогащение руд* 2018; (4): 34-37.
4. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect.* 2010; 364(1-3): 72-81.
5. Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А. и др. Действие продуктов плазмы поверхностного барьерного разряда на прорастание злаков. *Письма в ЖТФ* 2019; 45(2): 18-21.

## References

1. Avtaeva S.V. Barrier discharge. Research and application. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 p. (In Russian).
2. May F., Hamann S., Quade A., Brüser V. Froth flotation improvement by plasma pretreatment of sulfide minerals. *Minerals Engineering* 2017; 113(11): 95-101.
3. Dmitriev S.V., Grigoriev I.V. Prospects for the use of a dielectric barrier discharge in electrostatic separation. *Obogashchenie Rud (Beneficiation of ores)* 2018; (4): 34-37. (In Russian).
4. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect.* 2010; 364(1-3): 72-81.
5. Lazukin A.V., Grabel'nykh O.I., Serdyukov Y.A. et al. The effect of surface barrier discharge plasma products on the germination of cereals. *Tech. Phys. Lett.* 2019; 45(2): 16-19.



## АДГЕЗИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ

С.А. Вабищевич<sup>1)</sup>, Н.В. Вабищевич<sup>1)</sup>, Д.И. Бринкевич<sup>2)</sup>, В.С. Просолович<sup>2)</sup>

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

ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, vabser@tut.by

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

В работе методом индентирования исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на адгезионные свойства пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что  $\gamma$ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания  $G$  фоторезистивных пленок на кремнии. При этом в ИК-спектрах фоторезиста в ходе  $\gamma$ -облучения было отмечено уменьшение интенсивности полос колебаний, связанных с Si-O-C фрагментом, ответственным за адгезию к кремнию. Экспериментальные результаты объяснены с учетом радиационно-индуцированных и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки.

**Ключевые слова:** диазохинонноволачный фоторезист; гамма-облучение; адгезия; кремний.

## ADHESION OF GAMMA-IRRADIATED FILMS OF A POSITIVE PHOTORESIST TO SINGLE CRYSTALLINE SILICON

S.A. Vabishchevich<sup>1)</sup>, N.V. Vabishchevich<sup>1)</sup>, D.I. Brinkevich<sup>2)</sup>, V.S. Prosolovich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Polotsk State University, 29 Blohina Str., 211440 Novopolotsk, Belarus, vabser@tut.by

<sup>2)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

The effect of  $\gamma$ -irradiation on the adhesion properties of diazoquinone-novolac photoresist FP9120 films, deposited on single-crystal Si wafers by centrifugation, was investigated by the indentation. It was found that  $\gamma$ -irradiation leads to a decrease the specific exfoliation energy of photoresist films on silicon. The effect is most pronounced for photoresist films previously implanted with  $P^+$  or  $B^+$  ions. The observed effect is associated with a set of radiation-chemical and relaxation processes occurring both at the photoresist/silicon interface and in the bulk of the polymer film. Crosslinking of novolac macromolecules in the volume of the polymer with a change in the density of the photoresist, relaxation of stresses in the film due to conformational rearrangements of macromolecules during  $\gamma$ -irradiation, as well as the accumulation of charge at the interface can lead to a decrease in adhesion. ATR IR spectrometry data indicate that a decrease in the adhesion of the photoresist to monocrystalline silicon under  $\gamma$ -irradiation occurs, among other things, due to the destruction of ester cross-links formed by hydroxyl groups on the surface of the oxide layer of the silicon wafer and carboxyl groups of 1-H-indene-3-carboxylic acid grafted to novolac resin.

**Keywords:** diazoquinone-novolac photoresist; gamma irradiation; adhesion; silicon.

### Введение

Широкое применение в технологических процессах микроэлектроники получили позитивные двухкомпонентные фоторезисты (ФР) на базе светочувствительного *о*-нафтохинондиазида и новолачной смолы, используемой в качестве основы. Под воздействием излучения с  $\lambda \sim 300-350$  нм *о*-нафтохинондиазид в фоторезистивной пленке, содержащей порядка 1-2 % воды, превращается в инденкарбоновую

кислоту, в результате чего фоторезист становится растворимым в 0.1 – 0.3 М щелочном проявителе [1, 2].

Одной из наиболее важных характеристик фоторезистивных пленок является их адгезия к подложке монокристаллического кремния. Ранее в [3, 4] показано, что  $\gamma$ -облучение может существенным образом изменять спектральные характеристики и микротвердость фоторезистивных пленок на кремнии. Целью настоящей работы

было исследование влияния  $\gamma$ -облучения на адгезию пленок диазохинонноволачного фоторезиста марки ФП9120 к монокристаллическому кремнию.

### Результаты эксперимента

Пленки ФР марки ФП9120 толщиной 1.0 и 2.5 мкм наносились на поверхность пластин кремния КДБ10 методом центрифугирования. Толщина пленки резиста  $h_{пл}$  определялась скоростью вращения и составляла: 1.0 мкм при скорости вращения  $\nu = 8300$  об/мин; 2.5 мкм – при  $\nu = 1200$  об/мин. Толщина пленок контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4, при этом отклонения от среднего значения для всех исследуемых образцов не превышали 2 %.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [3]. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах от 1 до 100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Удельная энергия отслаивания пленок ( $G$ ) рассчитывалась по формуле [5]:

$$G = \frac{0,627 H^2 h (1 - \nu^2)}{E (1 + \nu + 2(1 - \nu) H l^2 / P)^2} \quad (1)$$

где  $h$  – толщина,  $H$  – микротвердость пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль Юнга;  $P$  – нагрузка на индентор,  $l$  – длина трещины расслоения. Погрешность измерения  $G$  составляла 11 %.

Облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  осуществлялось на установке МРХ- $\gamma$ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла  $0,11 \pm 0,008$  Гр/с. Интервал поглощенных доз – от 10 до 300 кГр. Имплантация ионами  $\text{P}^+$  (энергия 100 кэВ) в интервале доз  $5 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в режиме постоянного ионного тока проводилась на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок ФР регистрировались в диапазоне волновых чисел  $\nu = 400-4000 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре

ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH), разрешение – не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

$\gamma$ -облучение приводило к снижению удельной энергии отслаивания  $G$  фоторезистивных пленок на кремнии (рис.1, 2). Этот эффект наиболее выражен при нагрузках свыше 10 г, когда индентор глубоко проникает в кремний и преобладает латеральная составляющая отрывного усилия. Относительное изменение энергии отслаивания при  $\gamma$ -облучении  $\Delta G/G$  не проявляло существенной зависимости от толщины фоторезистивной пленки. Так, после облучения  $\gamma$ -квантами дозой 270 кГр пленки ФР толщиной 1 мкм  $\Delta G/G$  при нагрузке 50 г составляло ~ 30 %, а в пленках толщиной 2.5 мкм при той же нагрузке  $\Delta G/G = 40$  %.

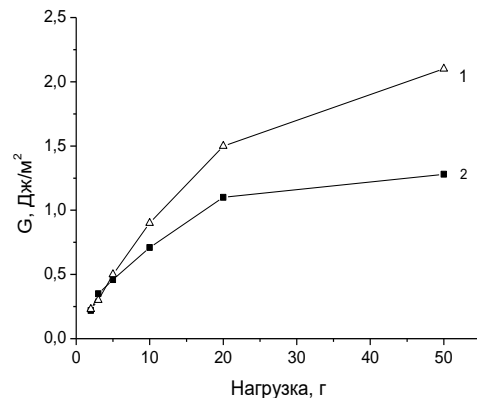


Рис. 1. Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от величины нагрузки для исходных (1) и облученных  $\gamma$ -квантами дозой 270 кГр (2) пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2,5 мкм

Fig. 1. Dependences of the specific peeling energy  $G$  on the value of the load for the initial (1) and irradiated with  $\gamma$ -quanta with a dose of 270 kGy (2) films of the FP9120 photoresist with a thickness of 2.5  $\mu\text{m}$

В работе также было исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на адгезию пленок, предварительно имплантированных  $\text{P}^+$  и  $\text{B}^+$ . В этих образцах эффект снижения удельной энергии отслаивания  $G$  после  $\gamma$ -облучения был существенно выше, чем в неимплантированных пленках (рис. 2а, б). Так, в имплантированных  $\text{P}^+$  пленках ФР величина  $G$  снижалась в 3.5 раза (рис. 2б),

в то время как в неимплантированных образцах  $\Delta G/G = 40\%$  (рис. 2а). Кроме того, облучение  $\gamma$ -квантами практически полностью нивелировало имплантационное увеличение адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Значения удельной энергии отслаивания  $G$  после  $\gamma$ -облучения обоих типов составляли  $\sim 1.8\text{--}2.0$  Дж/м<sup>2</sup> (кривые 2 на рис. 2а, б).

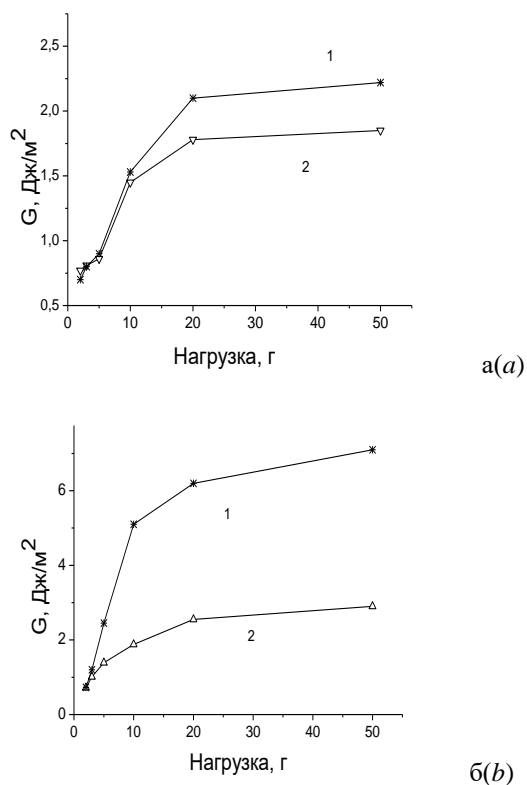


Рис. 2. Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных  $P^+$  (б) пленок ФП9120 толщиной 1,0 мкм. Доза  $\gamma$ -квантов: 1 – 0; 2 – 270 кГр  
Fig. 2. Dependences of the specific peeling energy  $G$  on the value of the load for the initial (a) and implanted  $P^+$  (b) films of the FP9120 with a thickness of 1.0  $\mu\text{m}$ . The dose of  $\gamma$ -quanta: 1 – 0; 2 – 270 kGy

Ранее [6] было показано, что адгезия фоторезистивных пленок к Si обусловлена образованием Si-O-C связей на границе раздела ФР/кремний, наиболее интенсивные колебания которых наблюдаются при  $\sim 1070$ , 970 и  $\sim 780$  см<sup>-1</sup>.  $\gamma$ -облучение приводило к снижению интенсивности указанных колебаний, что свидетельствует о разрыве адгезионных Si-O-C связей при облучении фоторезистивной пленки.

Для объяснения полученных результатов нужно учитывать следующие обстоятельства. Адгезию фоторезиста к Si обуславливают процессы с участием его фоточувствительного компонента - *o*-нафтохинондиазида [6, 7]. Это соединение, химически привитое к фенолформальдегидной смоле, под высокоэнергичным воздействием способно претерпевать деазотирование с образованием высокореакционного кетена [2]. Взаимодействие кетена с гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя Si пластины приводит к формированию адгезионных Si-O-C связей на границе раздела ФР/кремний.

Возможны несколько механизмов снижения адгезии фоторезистивной пленки к кремнию при облучении  $\gamma$ -квантами. Во-первых, непосредственное разрушение связей в Si-O-C группе при высокоэнергетичном воздействии. Кроме того,  $\gamma$ -облучение приводит к разрушению нестабильного кетена, участвующего в образовании адгезионной связи. Это предположение подтверждается данными работы [4], в которой методом измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения обнаружено снижение при  $\gamma$ -облучении интенсивности полос колебаний, обусловленных C=C=O группой кетена. При дозе  $> 50$  кГр указанные полосы исчезают из спектров НПВО. Распад кетена должен снижать адгезионную способность фоторезистивной пленки.

Еще одной причиной снижения адгезии ФР к кремнию является формирование при  $\gamma$ -облучении сшивок в объеме пленки. Как известно [8], фенолформальдегидные смолы, являющиеся основой фоторезиста, при электронном и  $\gamma$ -облучении преимущественно сшиваются. В результате этого полимер становится более жестким и теряет свои пластические свойства [3]. При надавливании на радиационно-сшитый полимер нагрузка в основном передается на межфазную границу полимер-кремний, в то время как при индентировании необлученного полимера происходит изменение конформации макромолекул и нагруз-

ка распределяется на больший объем полимера. С другой стороны, при сшивании ФР увеличивается плотность резистивной пленки. Это приводит к формированию упругих напряжений на границе раздела ФР/кремний, ухудшающих ее адгезию к Si подложке.

Следует также учитывать усиление радиационно-индуцированных процессов на неоднородностях и границах раздела. Так при  $\gamma$ -облучении значительная часть энергии ионизирующего излучения конвертируется в низкоэнергетическое возбуждение макромолекул. В том случае, если энергии возбуждения недостаточно для протекания химических реакций, такое низкоэнергетическое возбуждение может передаваться по макромолекулам полимера и накапливается на межфазных границах, на дефектах и включениях в пленке. При этом энергии низкоэнергетического возбуждения достаточно для различных конформационных изменений в структуре фенолформальдегидной смолы. В результате чего под действием  $\gamma$ -излучения может происходить накопление радиационных нарушений вблизи границы раздела ФР/кремний, способствующее снижению адгезии фоторезиста к кремнию.

С другой стороны, необходимо учитывать явление накопления электрического заряда в полимере при воздействии электромагнитного излучения и проникающей радиации. Эмиссия электронов сквозь тонкие диэлектрические пленки хорошо изучена. Для ее инициирования обычно необходимо внешнее воздействие (облучение) [9]. Электроны, выбиваемые при ионизации полимерной пленки, стекают на границы раздела фаз и накапливаются в Si. В это же время в полимере остается катион-радикал, что приводит к возникновению объемного заряда на границе раздела. При этом основное падение напряжения приходится на слой полимера толщиной  $\sim 10$  нм, непосредственно контактирующий с полупроводником. У границы раздела ФР/кремний создается так называемое «греющее» поле с напряжен-

ностью до  $5 \cdot 10^7$  В/см [9]. Это поле может модифицировать структуру полимера вблизи границы раздела ФР/кремний и снижать адгезию фоторезиста к кремнию.

Следует объяснить отличия влияния ионной имплантации (ИИ) и гамма-облучения на адгезионные свойства диазохиноноволачного ФР. Здесь следует обратить внимание на следующее. Во-первых, радиационно-индуцированные процессы, протекающие при ИИ и  $\gamma$ -облучении, имеют существенные отличия. При ИИ радиационно-индуцированные процессы за областью пробега ионов (в частности, у границы раздела ФР/кремний) протекают в основном с участием нестабильного диазохинона и его производных. В отличие от ИИ при  $\gamma$ -облучении имеет место не только модификация нестабильного светочувствительного компонента – диазохинона, но и новолачной смолы, являющейся основным (70-80 %) компонентом ФР, что приводит к сшиванию молекул новолачной смолы, отсутствующему при ИИ.

Второй фактор – температурный. При ИИ образец может нагреваться до  $70^\circ\text{C}$  из-за чего диазид разлагается, и протекают реакции с участием его производных. При  $\gamma$ -облучении разогрева не наблюдается, однако, надо учитывать наличие остаточной воды в фоторезистивной пленке, которая может оказывать влияние на радиационно-индуцированные процессы. При ионной имплантации в условиях высокого вакуума остаточная вода удаляется из фоторезистивной пленки и радиационно-индуцированные процессы протекают по-иному.

### Заключение

$\gamma$ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания фоторезистивных пленок на кремнии. Это обусловлено тем, что при  $\gamma$ -облучении происходит разрушение сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя Si и карбоксильными группами 1-Н-инден-3-

карбоновой кислоты, которые обеспечивают адгезию ФР к кремнию. При объяснении полученных результатов нужно принимать во внимание радиационно-индуцированные процессы вблизи границы раздела ФР/кремний. К снижению адгезии могут приводить накопление электрического заряда в полимере при воздействии облучения и формирование упругих напряжений в резистивной пленке, обусловленное сшиванием новолака.

### Библиографические ссылки

1. Moreau W.M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. New York, London. 1988.
2. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
3. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н., Бринкевич С.Д. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний,  $\gamma$ -облученных и имплантированных ионами  $B^+$  и  $P^+$  *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2016; (12): 30-36.
4. Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with  $^{60}Co$   $\gamma$ -Rays *High Energy Chemistry* 2021; 55 (1): 65–74.
5. Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G. Measuring mechanical properties of coating: a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coating on glass *Materials Science and Engineering R*. 2002; 36: 47-103.
6. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon *Journal of Applied Spectroscopy* 2020; 87(4): 647-651.
7. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinone–novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon *High energy chemistry* 2020; 54(1): 46-50.
8. Livesay W.R., Rubiales A.L., Ross M.F., Woods S.C., Campbell S. Electron beam hardening of photo resist *Proc. SPIE 1925. Advances in Resist Technology and Processing X* (15.09.1993) DOI: 10.1117/12.154778.
9. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A. Emission properties of a silicon-polymer-vacuum planar structure. *Technical Physics* 2009; 54 (5): 719-722.

### References

1. Moreau W. M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. New York, London. 1988.
2. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
3. Vabishchevich S.A., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Jankovskij Ju.N., Brinkevich S.D. Prochnostnye svoystva struktur fotorezist-kremnij,  $\gamma$ -obluchennyh i implantirovannyh ionami  $B^+$  i  $P^+$  *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta*. 2016; (12): 30-36. (In Russian).
4. Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with  $^{60}Co$   $\gamma$ -Rays. *High Energy Chemistry* 2021; 55(1): 65–74.
5. Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G. Measuring mechanical properties of coating: a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coating on glass *Materials Science and Engineering R*. 2002; 36: 47-103.
6. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D. I., Sverdlov R. L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon *Journal of Applied Spectroscopy*. 2020; 87(4): 647-651.
7. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinone–novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon *High energy chemistry*. 2020; 54(1): 46-50.
8. Livesay W.R., Rubiales A.L., Ross M.F., Woods S.C., Campbell S. Electron beam hardening of photo resist *Proc. SPIE 1925. Advances in Resist Technology and Processing X* (15.09.1993) DOI: 10.1117/12.154778.
9. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A. Emission properties of a silicon-polymer-vacuum planar structure. *Technical Physics* 2009; 54 (5): 719-722.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕДИЦИНСКОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец<sup>1)</sup>, Ю.О. Веляев<sup>2)</sup>, Л.В. Потопахин<sup>2)</sup>, А.А. Мосунов<sup>2)</sup>, М.П. Евстигнеев<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Филиал Федерального исследовательского центра  
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
пр. Акад. Семенова 2/10, 14243 Черноголовка, Московская обл., Россия,  
vnvasilets@yandex.ru

<sup>2)</sup>Севастопольский государственный университет,  
ул. Университетская 33, 299053 Севастополь, Россия

Разработаны плазмохимическая установка для модифицирования медицинских полимеров в плазме инертных газов при атмосферном давлении и фотохимическая установка низкого давления для обработки полимеров вакуумным ультрафиолетовым излучением. Показано, что обработка медицинского сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в плазме Ar и He при атмосферном давлении и при мощности разряда 35 Вт в потоке газа 5 л/мин приводит к образованию преимущественно концевых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. Кривая образования двойных связей выходит на насыщение после 20 мин обработки при данных условиях. В другой серии экспериментов поверхность СВМПЭ обрабатывали излучением криптоновой лампы интенсивностью  $8 \cdot 10^{14}$  квант/(см<sup>2</sup>/с) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении  $10^{-5}$  Па. Методом Фурье ИК спектроскопии показано, что обработка в данных условиях приводит к преимущественному образованию транс-виниленовых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. В обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходило сшивание поверхностного слоя полимера, что приводило к увеличению его износостойкости, необходимой для использования в паре трения эндопротезов тазобедренного сустава.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен; плазма атмосферного давления; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК-спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

## MODIFICATION OF MEDICAL ULTRAHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE IN THE PLASMA OF INERT GASES AND VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION

V.N. Vasilets<sup>1)</sup>, Yu.O. Velyaev<sup>2)</sup>, L.V. Potopakhin<sup>2)</sup>, A.A. Mosunov<sup>2)</sup>, M.P. Evstigneev<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Branch, Russian  
Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia, vnvasilets@yandex.ru

<sup>2)</sup>Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., 299053 Sevastopol, Russia

A plasma-chemical setup for modifying medical polymers in an inert gas plasma at atmospheric pressure and a low-pressure photochemical setup for treating polymers with vacuum ultraviolet radiation have been developed. The changes in the chemical composition and topography of the UHMWPE surface before and after irradiation with krypton lamp light, as well as with plasma at atmospheric pressure, were studied using Fourier IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy. It is shown that the treatment of medical ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) in plasma Ar and He at atmospheric pressure and at a discharge power of 35 W in a gas flow of 5 l/min leads to the formation of mainly terminal double bonds in the surface layer of UHMWPE. The double bond formation curve reaches saturation after 20 min of processing under these conditions. In another series of experiments, the UHMWPE surface was treated with krypton lamp radiation with an intensity of  $8 \cdot 10^{14}$  quanta/(cm<sup>2</sup>/s) with a wavelength of 123.6 nm in a vacuum at a pressure of  $10^{-5}$  Pa. It is shown by the Fourier IR spectroscopy that processing under these conditions leads to the predominant formation of trans-vinylene double bonds in the UHMWPE surface layer. In both cases, in parallel with the formation of double bonds, the surface layer of the polymer was cross-linked, which led to an increase in its wear resistance, which is necessary for the use of hip endoprostheses in a friction pair. In the IR spectra of UHMWPE samples treated with a barrier discharge in atmospheric air plasma, a significant increase in the absorption line with a maximum in the region of 1720-1740 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the carboxyl bonds C=O, was observed. In the high-resolution X-ray photoelec-



tron spectrum of C1s, an increase in the component corresponding to the C atoms bound to oxygen and an increase in the oxygen concentration in the layer analyzed by the X-ray diffraction method was observed from 5 to 15 at. %. Thus, the treatment of UHMWPE with a barrier discharge leads mainly to the oxidative destruction of the UHMWPE surface layer and the formation of carboxyl polar groups on the polymer surface.

**Keywords:** ultrahigh molecular weight polyethylene; atmospheric pressure plasma; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy.

## Введение

Все известные в настоящее время пары трения тотальных эндопротезов тазобедренного сустава, состоящие из пары металл – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), подвержены износу. Частицы, которые образуются в результате износа, накапливаются в области размещения имплантата и индуцируют полное асептическое рассасывание всех элементов костной ткани (остеолиз). Остеолиз на поверхности кости, граничащей с имплантатом, вызывает потерю опоры имплантата и при циклическом нагружении ведет к асептическому расшатыванию. В этом случае пациент нуждается в весьма травматичной повторной операции, необходимой для удаления расшатанного эндопротеза и реимплантации нового. В связи с этим разработка новых высокоэффективных физических методов повышения износостойкости, биоинертности и биосовместимости полимерных эндопротезов с помощью современных экологически чистых технологий плазмохимической обработки и фотохимического модифицирования представляется весьма актуальной задачей.

В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований по модифицированию медицинского СВМПЭ с помощью плазмы в инертных газах (Ar, He) и в воздухе при атмосферном давлении, а также с использованием вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм с целью сшивания поверхностного слоя полимера и повышения его износостойкости.

## Материалы и методы исследования

Для обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar и He при атмосферном давлении

была специально разработана и собрана плазмохимическая установка. Установка (рис. 1) состоит из кварцевой трубки с внутренним диаметром 26 мм с вводами для газа и электрического напряжения. Разряд в потоке Ar или He зажигали от импульсного генератора Дарсенваль «Звезда» СН 101(Китай) мощностью 35 Вт, при токе 200 мкА и напряжении 45 кВ. Длительность импульса напряжения составляла 60 мкс, частота следования 100 Гц, частота наполнения импульса 120 кГц. Высокое напряжение подавали на внешний цилиндрический электрод из нержавеющей стали. Внутри разрядной трубки, а также на торце располагали цилиндрический и плоский заземленные электроды соответственно. Ток разряда измеряли с помощью токового пробника PZCT10020 (Китай) с полосой пропускания 20 Гц - 20 кГц, расположенного на кабеле высоковольтного электрода. Высокое напряжение измеряли с помощью высоковольтного пробника АСА 6039 (Тайвань). Сигналы с токового и высоковольтного пробников выводили на цифровой двухлучевой осциллограф с полосой пропускания 100 МГц ADS2121M (Китай). Для обработки образцов барьерным разрядом в атмосферном воздухе использовали тот же генератор СН 101 (Китай), но плоскую конфигурацию электродов: плоский медный высоковольтный электрод диаметром 50 мм, покрытый кварцевым стеклом – плоский заземленный электрод из нержавеющей стали диаметром 50 мм с образцом. Расстояние между электродами 4 мм.

Для обработки образцов СВМПЭ была также разработана методика облучения в вакууме светом криптоновой лампы КсР2А с длиной волны 123.6 нм. Интенсивность лампы контролировали «солнеч-

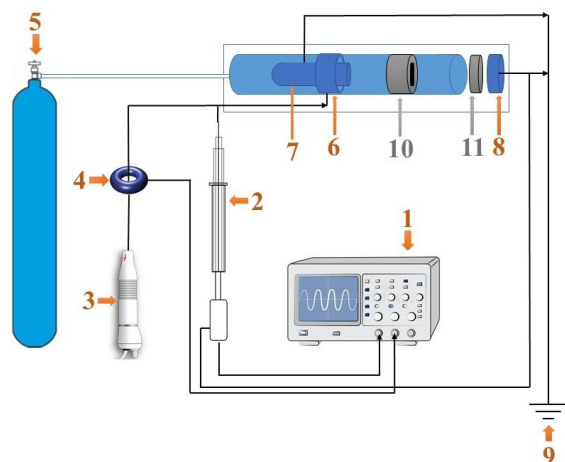


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar и He при атмосферном давлении: 1 - цифровой двухлучевой осциллограф, 2 - высоковольтный пробник, 3 - генератор Дарсенваль «Звезда», 4 - токовый пробник, 5 - баллон с Ar/He, 6 - высоковольтный электрод, 7, 8 - заземленные электроды, 9 - заземление, 10, 11 - первое и второе расположение образцов

Fig. 1. Scheme of a plasma-chemical installation for surface treatment of UHMWPE with Ar and He plasma at atmospheric pressure: 1 - digital double-beam oscilloscope, 2 - high-voltage probe, 3 - Darsenval "Zvezda" generator, 4 - current probe, 5 - Ar / He balloon, 6 - high voltage electrode, 7, 8 - grounded electrodes, 9 - grounding, 10, 11 - first and second arrangement of samples

но-слепым» фотодиодом ФД34 (ГОИ, Санкт Петербург). Она составляла  $8 \cdot 10^{14}$  квант/( $\text{см}^2/\text{с}$ ). Облучение образцов проводили при комнатной температуре на расстоянии 3 см от окошка лампы в вакуумной камере при давлениях  $10^{-5}$  Па. Энергия кванта при такой длине волны 123.6 нм составляет величину 10.2 эВ, что достаточно для разрыва практически любой связи в полимере.

Для регистрации ИК-спектров использовали Фурье ИК-спектрометр Perkin Elmer 1720X с приставкой МНПВО на кристалле ZnSe 45° (США) и Фурье ИК-спектрометр ФТ-801 (Россия) с приставкой НПВО с кристаллом ZnSe. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра РН-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg  $K_{\alpha}$ -излучение мощностью 300 Вт. Микрофотографии поверхности

образцов до и после модифицирования снимали на электронном сканирующем микроскопе JSM T-330 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 30 кВ, токе пучка около  $10^{-1}$  А, в вакууме при давлении 10 Па.

## Результаты и их обсуждение

Показано, что обработка СВМПЭ в плазме барьерного разряда в Ar и He при атмосферном давлении приводит к появлению в ИК спектре СВМПЭ новой линии поглощения  $880 \text{ см}^{-1}$ , которая, согласно литературным данным, может быть приписана концевым двойным связям (рис. 2). Концентрация двойных связей пропорциональная относительной интенсивности этой линии поглощения к линии поглощения  $1470 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационным колебаниям связи С-Н, выходит на насыщение за 20 мин обработки при использовании максимальной мощности разрядов в He и Ar.

Образование двойных связей происходит, очевидно, под действием химически активных компонент плазмы, таких как вакуумное ультрафиолетовое излучение, потоки электронов и ионов, попадающих на поверхность полимерного образца.

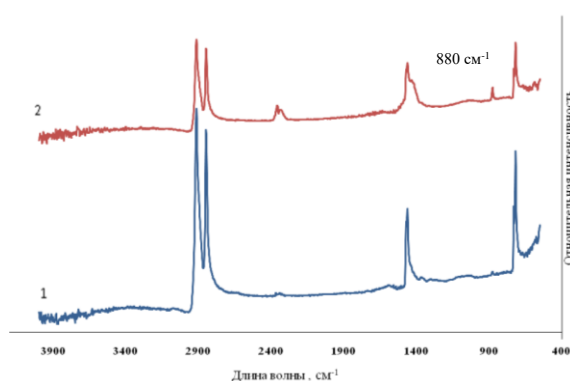


Рис. 2. ИК-спектры до (1) и после (2) обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar или He при атмосферном давлении

Fig. 2. IR spectra before (1) and after (2) surface treatment of UHMWPE with Ar or He plasma at atmospheric pressure

Первичным процессом при этом является отрыв атомарного или молекулярного водорода от полимерной молекулы с об-

разованием алкильных радикалов. В дальнейшем происходит рекомбинация этих радикалов с образованием двойных связей, если радикалы принадлежат соседним атомам полимерной молекулы, или межмолекулярной сшивки, если радикалы находятся на соседних молекулах. Таким образом, образование двойных связей всегда сопровождается образованием межмолекулярных сшивок. В нашем случае важно, что образование сшивок в поверхностном слое приводит к повышению поверхностных прочностных характеристик СВМПЭ и в конечном итоге к повышению его износостойкости.

Обработка пленок СВМПЭ (РЕ 1000) вакуумным ультрафиолетовым излучением (ВУФ) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении  $10^{-5}$  Па приводит к появлению линии поглощения в ИК-спектре с максимумом при  $965\text{ см}^{-1}$ , отвечающей транс-виниленовым двойным связям. Т.е. в отличие от плазменной обработки в инертных газах, приводящей к образованию концевых двойных связей, ВУФ-фотолиз СВМПЭ приводит в основном к образованию транс-виниленовых двойных связей, что связано с другим механизмом воздействия ВУФ-излучения на полимер при фотолизе. По-видимому, вследствие ионной бомбардировки в плазме инертных газов происходит частичная деструкция полимерных молекул с образованием в основном концевых двойных связей. Тогда как при фотолизе ВУФ-излучением отрыв водорода и рекомбинация алкильных радикалов происходит в середине макромолекулы и сопровождается в основном образованием транс-виниленовых двойных связей. Однако в обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходит образование межмолекулярных сшивок. Образец СВМПЭ, свернутый в цилиндр и помещенный в разрядную трубку, после плазменной обработки сохраняет цилиндрическую форму, в отличие от необработанного образца, который возвращается к исходной плоской форме благодаря эла-

стичности полимера. Этот факт косвенно свидетельствует об образовании межмолекулярных сшивок на поверхности образца при плазменной обработке, что и приводит к «памяти» формы. На рис. 3 представлена кривая накопления транс-виниленовых двойных связей, рассчитанная по относительной интенсивности линии поглощения  $965\text{ см}^{-1}$  к линии поглощения  $1470\text{ см}^{-1}$  –  $I_{965}/I_{1470}$ .

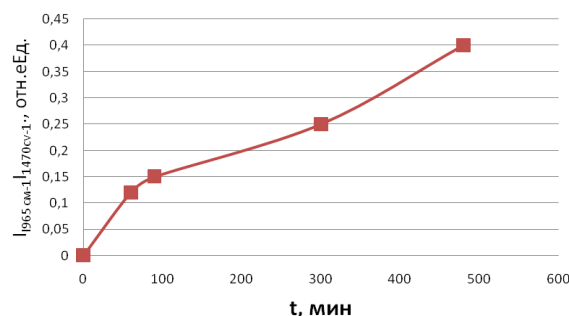


Рис. 3. Кривая накопления транс-виниленовых двойных связей при ВУФ-облучении, рассчитанная по относительной интенсивности линии поглощения  $965\text{ см}^{-1}$  к линии поглощения  $1470\text{ см}^{-1}$   
Fig. 3. Curve of accumulation of trans-vinylene double bonds under vacuum ultraviolet irradiation, calculated from the relative intensity of the absorption line at  $965\text{ см}^{-1}$  to the absorption line at  $1470\text{ см}^{-1}$

В ИК спектрах образцов СВМПЭ, обработанных барьерным разрядом в атмосферной плазме воздуха, наблюдали значительное увеличение линии поглощения с максимумом в районе  $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ , отвечающей карбоксильным связям  $\text{C}=\text{O}$ . В рентгеновском фотоэлектронном спектре высокого разрешения  $\text{C1s}$  наблюдали увеличение компоненты, отвечающей атомам  $\text{C}$ , связанным с кислородом и увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, от 5 до 15 ат. %.

Таким образом, обработка СВМПЭ барьерным разрядом приводит к образованию карбоксильных полярных групп на поверхности полимера. Этот факт имеет значение для дальнейшей работы по имобилизации износостойких покрытий на основе графит- и фуллерен-содержащих соединений. Нанесение таких покрытий требует гидрофилизации и значительного

повышения коэффициента адгезии СВМПЭ, что и обеспечивается плазмо- и фото-инициированным окислением поверхности.

### Заключение

Разработана установка для обработки полимеров в плазме инертных газов при атмосферном давлении. Установлено, что обработка медицинского СВМПЭ в плазме инертных газов Ar и He при атмосферном давлении приводит к образованию в основном концевых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. Обработка СВМПЭ вакуумным ультрафиолетовым

излучением с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении  $10^{-5}$  Па приводит, в основном, к образованию транс-виниленовых срединных двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. В обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходит сшивание поверхностного слоя полимера и повышение его износостойкости.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 20-03-00046 и частично по теме Государственного Задания (№ государственной регистрации АААА-А18-118112290069-6).

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПРИ ЕГО ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.Л. Ситкевич

<sup>1)</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, [ion\\_ne@mail.ru](mailto:ion_ne@mail.ru)

Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено изменение кристаллической структуры титана в зоне воздействия на его поверхность лазерного излучения с плотностью потока  $10^4 - 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Показано, что при воздействии лазерного излучения на поверхность титановых образцов их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с равновесной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Сделано предположение о связи обнаруженного эффекта с возникновением значительных микронапряжений в зоне быстрого нагревания металла. Проведен расчет количества элементарных ячеек, подвергшихся пространственной трансформации в ходе лазерного воздействия. Получено хорошее согласие рассчитанных и полученных в ходе экспериментальных исследований результатов. Обнаруженный эффект может быть связан с анизотропностью теплового расширения металла. Эффект может усиливаться внутренним напряжением в облученной зоне в ходе формирования в металлическом образце акустических волн.

**Ключевые слова:** импульсное лазерное излучение; рентгеновская дифрактометрия; титан; изменение кристаллической структуры; корреляционная функция; микротвердость.

## TITANIUM STRUCTURE CHANGE DURING ITS LASER TREATING

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, A.L. Sitkevich

Grodno State University Yanka Kupala,  
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, [ion\\_ne@mail.ru](mailto:ion_ne@mail.ru)

A change in the crystal structure of titanium in the zone of exposure to laser radiation with a flux density of  $10^4 - 10^5$  W/cm<sup>2</sup> was detected by X-ray diffractometry. It is shown under the action of laser radiation on the surface of metal samples, their crystal structure changes in the irradiated zone from equilibrium to distorted (having a parallelepiped shape different from the cube). Proposition of the connection of the discovered effect with substantial microstresses appearance in the zone of fast heating of metal was made. Calculation of the number of elementary cell spatially transformed during laser treating was made. A good agreement between calculated and obtained during experimental investigations results was received. It is indicated that the discovered effect can be connected with the anisotropy of heat broadening of metal. This effect can be amplified by the internal stress in the irradiated zone during acoustic waves formation in the metal sample.

**Keywords:** pulse laser radiation; X-ray diffractometry; titanium; changes of crystalline structure; correlation function; microhardness.

### Введение

На сегодняшний день лазерные технологии широко проникли в нашу жизнь, поскольку они являются эффективными, а главное, результативными методами. При этом наблюдается четко выраженное изменение ряда физических свойств материалов. Например, при лазерной обработке многих металлов их твердость может увеличиваться более чем на 30 %. В то же время в его объеме не происходят изменения состава, отсутствуют и фазовые переходы 1-го рода, хотя, конечно, может увеличиваться концентрация дефектов, как

линейных, так и точечных. Изменение степени дефектности может привести к уменьшению степени упорядочения атомов, то есть к искажениям его кристаллической структуры. Объяснения таких изменений следует искать в особенностях протекания процесса лазерной обработки вещества. Существенно, что 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. Следует, однако, отметить, что механизмы указанного воздействия лазерного излучения на вещество еще недостаточно изучены. В связи с этим возникает необходимость в изучении процессов, протекающих при лазерной обработке твердого тела.

Целью данной работы является изучение изменения структуры образцов из титана, подвергшихся воздействию лазерного излучения (ЛИ) с плотностью потока  $10^4 - 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, а также объяснение обнаруженных структурных изменений.

### Методика исследований и экспериментальная установка

Схема использовавшейся в работе экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Цифрой «1» обозначен источник лазерного излучения (ЛИ) – рубиновый лазер ГОР-100 М (с длиной волны  $\lambda = 0.694$  мкм), работающий в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1.2$  мс). Цифрой «2» обозначена фокусирующая система, пройдя через которую, ЛИ направлялось на образец 3. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, что позволяло строить изображение диафрагмы 4 на поверхности образца 3 в виде пятна с резкими краями (диаметр варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм), что, в свою очередь, обеспечивало изменение плотности потока излучения  $q$  от  $10^4$  до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Часть (~ 4%) ЛИ направлялась передней гранью стеклянного клина 5 в измеритель энергии ИМО-2Н 6, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы 7. Энергия лазерных импульсов  $E_0$  варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Отраженное задней гранью клина излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14 8, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

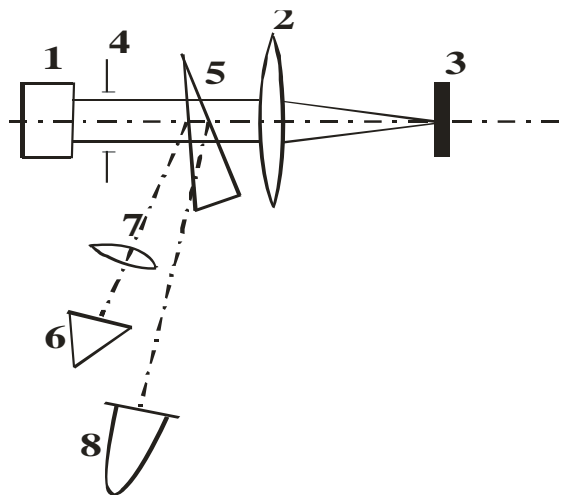


Рис. 1. Схема экспериментальной установки  
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

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  $K_\alpha$  от трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154.050 пм.

### Результаты и их обсуждение

Рассмотрим воздействие излучения лазера ГОР-100 М с плотностью потока  $q \sim 5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> на титановый образец ( $\alpha$ -Ti). Известно, что, как правило, титан может существовать в двух кристаллических структурах:  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti. Если титан кристаллизуется при низких температурах (комнатная температура), образуется гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура  $\alpha$ -Ti. Если же он кристаллизуется при высоких температурах, формируется объемно-центрированная кубическая (ОЦК) структура  $\beta$ -Ti. Полное преобразование кристаллической структуры из одной в другую происходит при температуре  $882 \pm 2$  °С. Поскольку до начала лазерного воздействия температура облучаемого образца была комнатной, будем рассматривать лазерную обработку мишени из  $\alpha$ -Ti.



На рисунке 2 представлены рентгенограммы образца до и после его обработки, из которых видно, что после лазерной обработки наблюдается изменение интенсивности рефлексов, их положения и профилей. Например, практически исчез рефлекс 103.

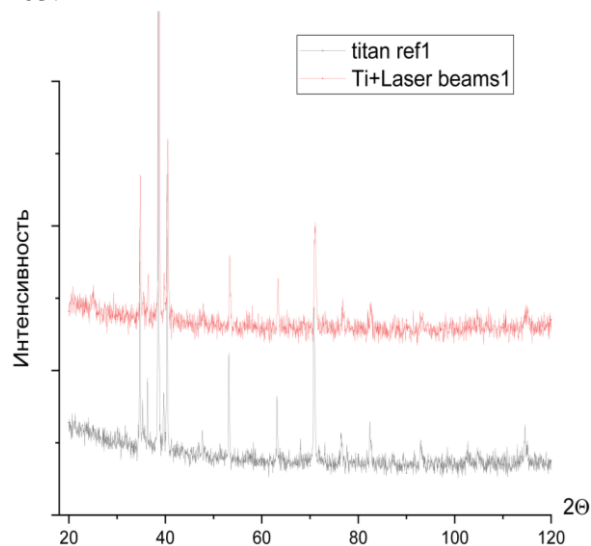


Рис. 2. Рентгенограммы  $\alpha$ -Ti до (нижняя) и после (верхняя) лазерной обработки  
Fig. 2. X-ray patterns of  $\alpha$ -Ti before (lower) and after (upper) laser treatment

Как известно, каждый максимум интенсивности на рентгенограмме – это результат отражения рентгеновского излучения  $n$ -го порядка от серии плоскостей  $(hkl)$  с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ , соответствующим углу скольжения  $\theta$ . Прежде всего определяем положение максимумов интенсивности сигнала на рентгенограмме и соответствующие им значения углов  $2\theta$ . Уравнение Вульфа-Брэгга однозначно устанавливает связь между  $d_{hkl}$  и длиной волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма. Определив  $d_{hkl}$ , рассчитываем относительную интенсивность и  $\sin^2\theta$ .

По графику Хэлла для индирования рентгенограмм кристаллов с гексагональной компактной структурой находим значения  $hkl$ .

Рассмотрим изменение кристаллической структуры титанового образца, подвергнутого обработке излучением лазера ГОР-100 М с плотностью потока

$q \sim 5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. С этой целью по имеющимся в литературе [6] значениям параметров ячейки  $\alpha$ -Ti  $a = b = 0.2953$  нм,  $c = 0.4729$  нм методом подбора  $(hkl)$  определяем теоретические значения  $\sin^2\theta$ . Затем определим рассчитанные по данным экспериментальных исследований параметры элементарной ячейки.

Расчеты показывают, что распределения параметров элементарных ячеек до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга.

Для более детального изучения характера структурных изменений необходимо исследовать не только положения, но и интенсивности рентгеновских рефлексов, для чего был использован метод межатомной функции (метод Патерсона). Для этого необходимо определить

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V_{11}} \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{r} - \text{самосвертку}$$

ку функции электронной плотности.

Результаты расчетов показывают, что при воздействии на титановый образец излучения рубинового лазера с  $q \sim 5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> расщепления максимума  $P(\vec{u})$  не наблюдается, в то же время как ширины максимумов рентгеновских дифрактограмм, так и форма функции  $P(\vec{u})$  существенно меняется. Это свидетельствует о значительном изменении концентрации дефектов кристаллической решетки в обработанной лазерным излучением зоне. При этом микротвердость титана в облученной зоне существенно (на  $\sim 50\%$ ) увеличивается.

Стоит также отметить, что при плотностях потока ЛИ, достаточных для плавления металла в зоне обработки ( $q > 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>), изменение дифрактограмм не наблюдалось, а микротвердость немного уменьшалась.

### Расчет доли ячеек, изменивших свою геометрию.

Для начала рассмотрим изменение кристаллической структуры образца из титана при его обработке излучением лазера

ГОР-100 М с плотностью потока  $q \sim 5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Прежде всего, необходимо выяснить, какое количество элементарных ячеек находилось в зоне облучения в ходе эксперимента. Для этого надо знать объем образца и объем одной ячейки. Поскольку кристалл  $\alpha$ -Ti обладает гексагональной плотноупакованной (ГПУ) элементарной ячейкой, т.е. описывается двумя параметрами  $a$  и  $c$  ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ), то объем ячейки до обработки можно считать равным

$$V_{\text{cell}} = c \cdot a^2 \cdot \sin \gamma = 3,42 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Для расчета объема образца необходимо принять во внимание следующие факты. Во-первых, используемое в ходе эксперимента лазерное излучение не может проникнуть вглубь образца из титана на глубину, превышающую длину волны. Во-вторых, по ширине лазерное излучение не может выйти за границы пятна фокусировки. Поэтому в качестве подвергаемого обработке объекта будем рассматривать цилиндр с высотой, равной длине волны рубинового лазера ( $h = \lambda = 0.694$  мкм), и диаметром, равным диаметру пятна фокусировки ( $d = 2$  мм). В таком случае объем образца можно найти следующим образом:

$$V_{Ti} = \frac{\pi d^2}{4} \lambda = 2,17 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3.$$

Таким образом, можем определить число ячеек, приходящихся на исследуемый объем:

$$N_{\text{cell}} = \frac{V_{Ti}}{V_{\text{cell}}} = 6,34 \cdot 10^{16} \text{ м}^3.$$

На втором этапе необходимо определить, сколько ячеек смогло бы трансформироваться в деформированные параллелепипеды, если бы вся энергия воздействующего пучка тратилась на разрушение ячеек.

Сначала определим энергию кристаллической решетки в основном состоянии. Квантовый расчет энергии связи частиц металла представляет одну из наиболее трудных задач теории твердого тела. Эту задачу можно отнести к проблеме многих

тел. В настоящее время неизвестно строгое решение этой задачи ни в классической, ни в квантовой механике даже в случае трех тел. Однако существуют приближенные методы расчета (метод Габера, метод Вингера и Зейтца и др.), при чем расчеты энергии хорошо согласуются между собой]. Воспользуемся ионной моделью, описанной в [1]. Учитывая, что в кристаллах меди реализуется металлический тип химической связи, можно сказать, что кристалл меди состоит из решетчи положительных ионов, которые погружены в электронную жидкость (газ). В таком случае энергию сцепления можно рассчитать с помощью методов, используемых при расчете сцепления ионных кристаллов. Как известно, в состоянии равновесия силы притяжения должны уравновешиваться силами отталкивания. Поскольку в металлах силы отталкивания связаны с движением электронов, создающих давление внутри металла, а давление связано с их кинетической энергией, то можно утверждать, что притяжение уравновешивает кинетическую энергию электронов. Как известно, энергия кристаллической решетки характеризует количество энергии, которое необходимо затратить для разрушения кристаллической решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние, то есть на преодаление сил притяжения. Таким образом получим:

$$E_{\text{cell}} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3 \hbar^2}{10 m_e} \left( \frac{3 \pi^2 \rho N_A}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} = 4,14 \text{ эВ}.$$

где  $E_F$  – энергия Ферми,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m_e$  – масса электрона,  $\rho$  – плотность титана,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\mu$  – молярная масса титана.

Определим число ячеек, способных изменить кристаллическую структуру в облученной области с кубической границен-трированной на тетрагональную.

$$N_{\text{trans}} = \frac{E_{\text{abs}}}{E_{\text{cell}}} = 6,02 \cdot 10^{18} \text{ ячеек}$$

где  $E_{\text{abs}}$  – поглощенная энергия (4 Дж).

Однако следует учесть, что не вся энергия лазерного пучка поглощается. Часть отражается, преломляется и рассеивается, и лишь оставшаяся энергия ( $\sim 0,5\%$ ) проникает внутрь образца, поглощается и переходит в тепло. Таким образом, реальное число ячеек, способных изменить кристаллическую структуру будет порядка  $3 \cdot 10^{16}$  ячеек, что составляет 47% от общего числа ячеек.

По нашему мнению, механизм подобной трансформации может быть следующим. В наших условиях временная форма импульса представляет собой хаотический набор пиков длительностью  $\sim 1$  мкс каждый. Как показывают расчеты, подобные приведенным в [2], каждый такой пик вызывает увеличение в течении  $\sim 1$  мкс температуры на поверхности пятна фокусировки лазерного излучения на несколько сот  $^{\circ}\text{K}$  (для титана около  $150^{\circ}\text{K}$ ). 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 [2] (за  $\sim 1$  мкс для титана), т.е. до начала действия на образец следующего пика 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 исходная ячейка в кристаллах может искажаться, причем увеличение размера ячейки в области облучения происходит в перпендикулярном и, в меньшей степени, параллельном поверхности поликристалла направлениях. Как известно, значение параметра ячейки, определяемое квадратич-

ной формулой, не зависит от кристаллографического индекса рефлексов, полученных рентгенографическими методами только для идеальных кристаллов. В реальных (дефектных) кристаллах флуктуации параметров ячейки могут существенно превышать погрешности эксперимента.

Возникающие механические микронапряжения могут приводить также к изменению (гофрировке) микрорельефа поверхности облученного образца, что наблюдалось методом атомно-силовой микроскопии.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность образцов из титана их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с равновесной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Получено хорошее согласие рассчитанных и полученных в ходе экспериментальных исследований результатов.

### Библиографические ссылки

1. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учеб. пособие. Изд. 3-е. М.: Высш. шк., 2000. 494 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. Pavlov P.V., Hohlov A.F. Fizika tverdogo tela [Solid state physics] Ucheb. posobie. Izd. 3-e. M.: Vyssh. shk., 2000. 494 s. (In Russian).
2. Bosak N.A., Vasiliev S.V., Ivanov A.Yu. et al. Osobennosti formirovaniya kratera na poverhnosti metalla, obluchaemogo povtoryayuschimisya laserimi impulsami [Peculiarities of crater formation on the surface of metal irradiated by repeating laser pulses]. *Kvantovaya Elektronika* 1999; 27(1): 69-72. (In Russian).

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА УСТАЛОСТЬ ПРЕССОВАННЫХ ПРОФИЛЕЙ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Cu-Mg

Н.В. Гущина<sup>1)</sup>, В.В. Овчинников<sup>1)</sup>, К.В. Шаломов<sup>1)</sup>, Д.И. Вичужанин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Россия,  
guscha@rambler.ru, viae05@rambler.ru, icsartf@gmail.com

<sup>2)</sup>Институт машиноведения УрО РАН,  
ул. Комсомольская 34, 620049 Екатеринбург, Россия, mmm@imach.uran.ru

Проведено исследование влияния облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ на сопротивление усталости горячепрессованных профилей толщиной 6 мм из сплава D16 системы Al-Cu-Mg после закалки и естественного старения. Установлено, что кратковременное двухстороннее облучение ионами  $\text{Ar}^+$  флюенсами  $F = 2 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при отсутствии нагрева образцов приводит к существенному увеличению количества циклов до разрушения в условиях пониженных амплитуд нагрузки  $\sigma/\sigma_u = 0.3$ . Максимальное увеличение в 2.4 раза наблюдается при меньшем флюенсе ионов  $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы; облучение ионами; радиационно-динамические эффекты; усталость.

## EFFECT OF ION IRRADIATION ON FATIGUE OF AL-CU-MG ALLOY PRESSED PROFILES

Natalia Gushchina<sup>1)</sup>, Vladimir Ovchinnikov<sup>1)</sup>, Konstantin Shalomov<sup>1)</sup>, Dmitriy Vichuzhanin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Electrophysics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 106 Amundsena Str.,  
620016 Yekaterinburg, Russia, guscha@rambler.ru, viae05@rambler.ru, icsartf@gmail.com

<sup>2)</sup>Institute of Engineering Science, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
34 Komsomolskaya Str., 620049 Yekaterinburg, Russia, mmm@imach.uran.ru

The study of the effect of irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions on the fatigue resistance of hot-pressed profiles 6 mm thick made of alloy D16 of the Al-Cu-Mg system after quenching and natural aging has been carried out. The samples were irradiated using an ILM-1 ion-beam treatment facility equipped with a PULSAR-1M ion source based on a glow discharge with a cold hollow cathode. The following irradiation parameters were used:  $E = 20 \text{ keV}$ ,  $j = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $F = 2 \cdot 10^{15}$  and  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The maximum temperature to which the samples were heated during irradiation did not exceed  $40^\circ\text{C}$ . The specimens were tested on an INSTRON 8801 servo-hydraulic test rig. To determine the Weller fatigue curve, cyclic fatigue tests were performed in a sinusoidal cycle with a loading frequency of 3 Hz. The cycle unbalance factor (asymmetry coefficient) is  $-1$ . It was found that short-term double-sided irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions with an energy of 20 keV with the indicated fluences in the absence of heating of the samples leads to a significant increase in the number of cycles to failure under conditions of reduced load amplitudes  $\sigma/\sigma_u = 0.3$ . The maximum increase in 2.4 times is observed at a lower ion fluence  $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . This phenomenon may be due to the fact that under conditions of high-cycle fatigue, only small elastic deformations take place. In addition, the surface and volume of the irradiated sample undergo "instantaneous" (within a few seconds) radiation annealing with an ion beam, as a result of which both the surface and the volume are practically freed from deformation defects. Because of this, destruction begins from the surface of the sample much later, since the processes of damage accumulation and cracking develop much more slowly. In the case of low-cycle fatigue, elastoplastic deformations take place and defects accumulate over the entire cross section of the specimen. The data obtained indicate the possibility of using ion-beam treatment at the finishing stages of the production of promising aluminum alloys.

**Keywords:** aluminum alloys; ion irradiation; radiation-dynamic effects; fatigue.

### Введение

Ионная имплантация металлических материалов рассматривается как один из методов повышения их долговечности при работе в условиях усталости [1-3]. В

ходе ионной бомбардировки ионами средних энергий в течение триллионных долей секунды происходит переплавление наноразмерных поверхностных слоев металла (вследствие формирования терми-

ческих пиков: зон диаметром 10-20 нм, разогреваемых до 3000-6000 К), но не одновременно, а по мере внедрения отдельных ионов (время образования и остывания термического пика  $\sim 10^{-11}$  с). Этот эффект может приводить к залечиванию нано- и микротрещин. Кроме того, внедряемые примеси способствуют созданию сжимающих напряжений вблизи поверхности материалов. С учетом сказанного, а также далекодействующих динамических эффектов улучшения структуры, вследствие распространения послекаскадных ударных волн [4], можно ожидать повышения механических и ресурсных характеристик сплавов (за счет изменения структуры как поверхности, так и объема облучаемых сред).

Целью работы явилось исследование влияния облучения ионами  $\text{Ar}^+$  на сопротивление усталости горячепрессованных профилей из сплава Д16 системы Al-Cu-Mg в состоянии поставки – после закалки и естественного старения.

### Материалы и методы исследования

Горячепрессованные профили ПР-100-23 (толщиной 6 мм) из сплава Д16 (Al-Cu-Mg) после естественного старения при комнатной температуре были предоставлены ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод». Из указанных профилей предварительно были изготовлены стандартные образы для усталостных испытаний.

Облучение образцов проводилось на установке для ионно-лучевой обработки ИЛМ-1, оснащенной ионным источником ПУЛЬСАР-1М на основе тлеющего разряда с холодным полым катодом [5]. Из цилиндрического пучка ионов с помощью коллиматора вырезался ленточный пучок ионов  $100 \times 20 \text{ мм}^2$ . С целью снижения температуры нагрева образцы облучали с двух сторон при их перемещении под ионным пучком со скоростью 2.5 см/с. В ходе облучения контролировалась температура образцов с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к

аналогичному образцу-свидетелю, и компьютерной системы измерения цифровых сигналов на базе модулей ADAM-4000. Максимальная температура, до которой разогревались образцы в ходе облучения не превышала 40-50°C. Параметры облучения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры облучения непрерывными пучками ионов  $\text{Ar}^+$  профилей из сплава Д16

Table 1. Parameters of  $\text{Ar}^+$  ion beam irradiation of the D16 alloy profiles in continuous mode

№ режима	Энергия ионов $E$ , кэВ	Плотность ионного тока $j$ , мкА/см <sup>2</sup>	Время облучения (с одной стороны) $t$ , с	Флюенс ионов (с одной стороны) $F$ , см <sup>-2</sup>
1	20	200	1,6	$2 \cdot 10^{15}$
2			8	$1 \cdot 10^{16}$

Испытания образцов проведены на сервогидравлической испытательной установке INSTRON 8801. Испытательная установка снабжена ЭВМ и контроллером FastTrack. Все операции в процессе эксперимента выполняются программно-аппаратными средствами. Для определения кривой усталости Веллера выполнены циклические испытания на усталость по синусоидальному циклу с частотой нагружения 3 Гц. Коэффициент несимметрии цикла равен  $-1$ .

### Результаты и их обсуждение

Кривые Веллера, построенные по результатам испытаний исходных и облученных образцов сплава Д16 приведены на рис. 1.

Видно, что после облучения в использованных режимах наблюдается существенное увеличение количества циклов до разрушения в условиях  $\sigma/\sigma_b = 0,3$ . Для исходного образца число циклов до разрушения составило 633 757 циклов. После облучения – 1 523 825 циклов при флюенсе  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и 1 000 000 циклов при флюенсе  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Данное явление может быть связано с тем, что в условиях многоциклового усталости имеют место малые упругие дефор-

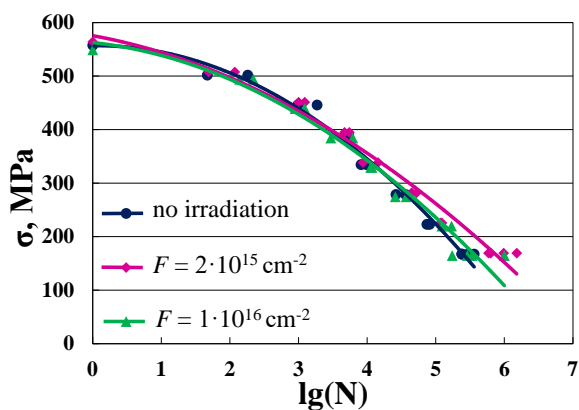


Рис. 1. Зависимость количества циклов  $\lg(N)$  от максимального напряжения цикла  $\sigma$  для образцов сплава Д16 в исходном состоянии и после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  ( $E = 20$  кэВ)

Fig. 1. Dependence of the cycles  $\lg(N)$  number on the maximum cycle stress  $\sigma$  for the alloy D16 samples in the initial state and after irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions ( $E = 20$  keV)

мации. Кроме того, поверхность и объем облученного образца подвергаются мгновенному (в течение нескольких секунд) радиационному отжигу пучком ионов [4], в результате чего как поверхность, так и объем практически освобождаются от деформационных дефектов. В силу этого разрушение начинается с поверхности образца гораздо позднее, поскольку значительно медленнее развиваются процессы накопления повреждений и трещинообразования. При малоцикловой же усталости имеют место упругопластические деформации и дефекты накапливаются по всему сечению образца.

## Заключение

Проведено исследование влияния облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ на сопротивление усталости горячепрессованных профилей толщиной 6 мм из сплава Д16 после закалки и естественного старения.

Установлено, что после облучения сплава Д16 флюенсами  $2 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдается существенное увеличение количества циклов до разрушения в условиях пониженных амплитуд нагрузки  $\sigma/\sigma_B = 0.3$ . Максимальное увеличение в 2.4

раза наблюдается при меньшем флюенсе ионов  $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 19-08-00802-а.

## Библиографические ссылки

1. Гусева М.И. Технологические аспекты ионной имплантации в металлах. *Металлы* 1993; (3): 141-149.
2. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. Москва: Издательский дом «Круглый год»; 2001. 528 с.
3. Bonora R, Cioff M.O.H., Voorwald H.J.C. Plasma immersion ion implantation on 15-5PH stainless steel: influence on fatigue strength and wear resistance. *Journal of Physics: Conf. Series* 2017; (843): 012023.
4. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; (355): 65-83.
5. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Ekland A., Perry A.J. A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications. *J. Vac. Sci. Technol.* 1996; (A 14): 1050-1056.

## References

1. Guseva M.I. Tekhnologicheskie aspekty ionnoy implantatsii v metallakh [Technological aspects of ion implantation in metals]. *Metally* 1993; (3): 141-149. (In Russian).
2. Gribov V.A., Grigor'ev F.I., Kalin B.A., Yaku-shin V.L. Perspektivnye radiatsionno-puchkovye tekhnologii obrabotki materialov [Leading-edge radiation-beam technologies for material working]. Moscow: Izdatel'skiy dom «Kruglyy god»; 2001. 528 p. (In Russian).
3. Bonora R, Cioff M.O.H., Voorwald H.J.C. Plasma immersion ion implantation on 15-5PH stainless steel: influence on fatigue strength and wear resistance. *Journal of Physics: Conf. Series* 2017; (843): 012023.
4. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; (355): 65-83.
5. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Ekland A., Perry A.J. A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications. *J. Vac. Sci. Technol.* 1996; (A 14): 1050-1056.



## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОТЖИГА ДЕФОРМИРОВАННОГО СПЛАВА Ni – 13.9 мас. % W ПУЧКАМИ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ АРГОНА

Н.В. Гущина<sup>1)</sup>, В.И. Воронин<sup>2)</sup>, Н.В. Проскурнина<sup>2)</sup>,  
В.И. Бобровский<sup>2)</sup>, К.В. Шаломов<sup>1)</sup>, В.В. Овчинников<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Россия,  
guscha@rambler.ru, viae05@rambler.ru, icsartf@gmail.com

<sup>2)</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Мухоморова УрО РАН,  
ул. Софьи Ковалевской 18, 620041 Екатеринбург, Россия,  
voronin@imp.uran.ru, proskurnina@imp.uran.ru, bobrovskii@imp.uran.ru

Проведено исследование возможности отжига деформированных лент сплава Ni – 13.9 мас. % W с использованием пучков ускоренных ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 15 кэВ. Установлено, что кратковременное облучение флюенсом  $\sim 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (в течение 50 с) при температурах мишени  $T < 370^\circ\text{C}$  и  $T = 630^\circ\text{C}$  приводит к снятию микронапряжений в объеме ленты толщиной 80 мкм, при этом сохраняется исходная текстура. Аналогичные изменения уровня микронапряжений как с облученной, так и с необлученной сторон образцов, при проективном пробеге ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 15 кэВ в никеле  $\sim 7 \text{ нм}$ , свидетельствует в пользу радиационно-динамической природы воздействия пучков ускоренных ионов на вещество.

**Ключевые слова:** облучение ионами; отжиг; микронапряжения; текстура; рентгеноструктурный анализ.

## STUDY OF POSSIBILITY OF DEFORMED Ni - 13.9 wt. % W ALLOY ANNEALING USING BEAMS OF ACCELERATED ARGON IONS

Natalia Gushchina<sup>1)</sup>, Vladimir Voronin<sup>2)</sup>, Natalia Proskurnina<sup>2)</sup>, Vladimir Bobrovskii<sup>2)</sup>,  
Konstantin Shalomov<sup>1)</sup>, Vladimir Ovchinnikov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Electrophysics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 106 Amundsena Str.,  
620016 Yekaterinburg, Russia, guscha@rambler.ru, viae05@rambler.ru, icsartf@gmail.com

<sup>2)</sup>Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoi Str., 620041 Yekaterinburg, Russia, voronin@imp.uran.ru,  
proskurnina@imp.uran.ru, bobrovskii@imp.uran.ru

The possibility of annealing the strips of deformed to 99% Ni – 13.9 wt. % W alloy was investigated using beams of accelerated Ar<sup>+</sup> ions with an energy of 15 keV. The alloy after deformation and subsequent recrystallization annealing ( $T = 1000^\circ\text{C}$ , 1 h) acquires an especially sharp texture and is a promising material for the manufacture of substrates for HTSC cables. Irradiation with continuous beams of Ar<sup>+</sup> ions was carried out on an ILM-1 implanter equipped with a PULSAR-1M ion source based on a low-pressure glow discharge with a cold hollow cathode. The irradiation parameters were selected in such a way as to irradiate the samples Ni – 13.9 wt. % W at two different temperatures. In the first case, the samples were not heated above  $370^\circ\text{C}$  due to movement under the ion beam at a speed of 1 cm/s. In the second case, the temperature of the samples during irradiation was  $630^\circ\text{C}$ . An X-ray structural study of the strips in the initial state and after ion-beam treatment was carried out using the Rietveld method using the FullProf program. X-ray diffraction patterns were recorded on a DRON-4 diffractometer. It was found that short-term irradiation with low fluence  $\sim 3.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (50 s of irradiation) at target temperatures  $T < 370^\circ\text{C}$  and  $T = 630^\circ\text{C}$  leads to the removal of existing microstresses in the volume of the tape 80  $\mu\text{m}$  thick, while the original texture is retained. Similar changes in the level of microstresses from both the irradiated and unirradiated sides of the samples, when the projected range of Ar<sup>+</sup> ions with an energy of 15 keV in nickel is  $\sim 7 \text{ nm}$  only, testifies in favor of the radiation-dynamic nature of the action of beams of accelerated ions on matter. Such action is associated with the generation and propagation of post-cascade powerful elastic and shock waves.

**Keywords:** ion irradiation; annealing; microstresses; texture; XRD.

### Введение

В работах [1-4] получены данные, сви-

детельствующие о том, что ионное облучение газовыми ионами с энергиями 10-

50 кэВ с плотностями ионного тока  $j = 100\text{--}400$  мкА/см<sup>2</sup> деформированных материалов может являться альтернативой термическому отжигу. Радиационный отжиг в алюминиевых и других сплавах протекает при значительно более низких температурах, за более короткое время и при существенно меньших (в 2-3 раза) затратах энергии по сравнению с термическим отжигом. При этом глубина воздействия ионов не ограничивается зоной проникновения ионов, а более чем в  $10^4$  раз превышает ее [1-4].

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран сплав Ni – 13.9 мас. % W после холодной прокатки с высокой степенью деформации (99 %). Известно [5], что этот сплав после указанной выше деформации и последующего рекристаллизационного отжига при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч приобретает особо острую текстуру и является перспективным материалом для изготовления подложек для ВТСП-кабелей. В связи с этим представляет интерес оценить возможность отжига лент сплава Ni–W с использованием ионно-пучковой обработки.

### Материалы и методы исследования

Образцы сплава Ni – 13.9 мас. % W размером  $8 \times 15$  мм, вырезанные из прокатанных лент толщиной 80 мкм, облучали непрерывными пучками ионов  $\text{Ar}^+$  на имплантере ИЛМ-1, оснащенный ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [6]. При этом варьировали параметры облучения с целью обеспечить различный нагрев образцов и их выдержку при заданных температурах. Режимы облучения приведены в табл. 1.

Съемку образцов в исходном состоянии и после воздействия пучков ионов  $\text{Ar}^+$  (с облученной и с необлученной сторон ленты) проводили на дифрактометре ДРОН-4. Полученные данные анализировали методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FullProf [7].

Таблица 1. Параметры облучения деформированного сплава Ni – 13,9 мас. % W ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 15 кэВ

Table 1. Parameters of a deformed Ni – 13.9 wt. % W alloy irradiation using  $\text{Ar}^+$  ions with an energy of 15 keV

№ режима	Плотность ионного тока $j$ , мкА/см <sup>2</sup>	Время облучения $t$ , с	Флюенс ионов $F$ , см <sup>-2</sup>	Максимальная температура мишени, °C
1	100	50	$3.1 \cdot 10^{16}$	370*
2		750	$4.7 \cdot 10^{17}$	
3		50	$3.1 \cdot 10^{16}$	
4		200	$1.3 \cdot 10^{17}$	630

\*В этом случае образцы не нагревались выше  $370^\circ\text{C}$  за счет перемещения под ионным пучком со скоростью 1 см/с.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1а в качестве примера приведена дифрактограмма, снятая с исходного образца после деформации.

Выполненный анализ дифрактограмм показал, что в исходном состоянии сплав находится в кристаллическом состоянии с достаточно большими зернами. Рефлексы значительно уширены из-за внутренних микронапряжений, о чем свидетельствует наклон прямой зависимости величины  $\beta(2\Theta) \times \cos\Theta$  от  $\sin\Theta$  на рис. 1б. Микронапряжения изотропны, т.к. экспериментальные точки с хорошей точностью лежат на прямых (см. рис. 1 б, в). Значительное превышение интенсивности рефлекса (220) над остальными показывает, что в процессе деформации зерна, в большинстве, выстраиваются плоскостью (220) в плоскости прокатки. В этой плоскости также наблюдается и часть зерен с ориентацией (200). Полученные в результате анализа дифрактограмм структурные параметры приведены в табл. 2.

После облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с указанными выше параметрами (табл. 1) вид дифрактограмм полностью аналогичен исходной дифрактограмме (рис. 1 а).

Однако имеется отличие: зависимости  $\beta(2\Theta) \times \cos\Theta$  от  $\sin\Theta$ , полученные в результате анализа дифрактограмм, снятых с об-

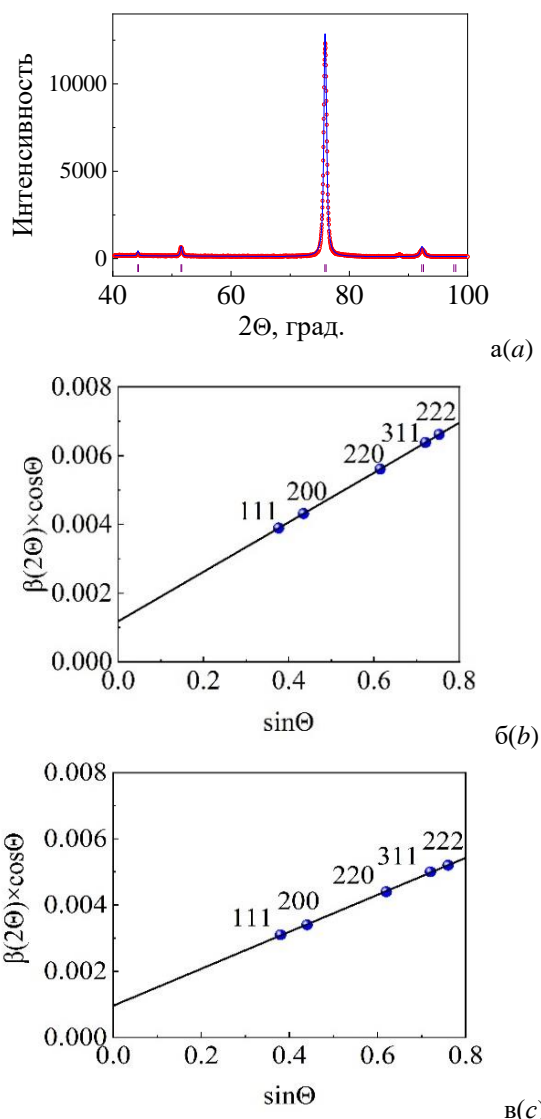


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма образца сплава Ni – 13.9 мас. %W после деформации (а), а также зависимости величины  $\beta(2\Theta) \times \cos\Theta$  от  $\sin\Theta$  для исходного образца после деформации (б) и для образца после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E = 15$  кэВ в режиме:  $j = 100$  мкА/см<sup>2</sup>,  $F = 3.1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $T < 370^\circ\text{C}$  (в). Красные кружки – экспериментальные точки, огибающая синяя линия – расчетный профиль, штрихи – угловые положения рефлексов

Fig. 1. Experimental diffractogram of Ni – 13.9 wt. % W alloy samples after deformation (a) and dependences of the value  $\beta(2\Theta) \times \cos\Theta$  from  $\sin\Theta$  for the initial sample after deformation (b) and for the sample after irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions with  $E = 15$  keV in the mode:  $j = 100$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $F = 3.1 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ,  $T < 370^\circ\text{C}$  (c). The red circles are the experimental points, the envelope blue line is the calculated profile, the strokes are the angular positions of the reflexes

лученных образцов, имеют меньший наклон (рис. 1 б, в). Это свидетельствует о

Таблица 2. Структурные параметры ленты Ni – 13.9 мас. % W в исходном состоянии после деформации (99 %) и после облучения ионами аргона ( $E = 15$  кэВ) в различных режимах

Table 2. Structural parameters of the Ni – 13.9 wt. % W tape in the initial state after deformation (99%) and after irradiation with argon ions ( $E = 15$  keV) in various modes

Режим обработки	Параметр решетки $a$ , Å облуч. ст. / неobl. ст.	Микро-напряжения, $\Delta d/d \times 10^4$ облуч. ст. / неobl. ст.	Текстура
Холодная деформация	3.5440(6)	35.0	220
Облучение, $T \leq 370^\circ\text{C}$	50 с	3.5437(2) / 3.5435(3)	21.7 / 21.0
	750 с	3.5433(2) / 3.5442(3)	22.3 / 21.1
Облучение, $T = 630^\circ\text{C}$	50 с	3.5452(2) / 3.5462(3)	20.7 / 22.0
	200 с	3.5433(1) / 3.5425(1)	26.5 / 18.7

том, что в облученных образцах уменьшились микронапряжения.

Анализ показал, что в случае облучения, когда температура мишени не превышала  $370^\circ\text{C}$ , параметр решетки практически не изменился, тогда как микронапряжения упали от  $\Delta d/d \times 10^4 = 35.0$  до  $\sim 21.0$ - $21.7$  уже после минимального флюенса, и при дальнейшем облучении не изменились (табл. 2).

Облучение ионами аргона лент сплава с нагревом мишени до  $630^\circ\text{C}$  также приводит к уменьшению уровня микронапряжений во всем объеме образцов. При низком флюенсе  $F = 3.1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (время облучения 50 с)  $\Delta d/d \times 10^4 = 20.7$  и 22.0 с облученной и необлученной стороны вместо 35.0 у исходного образца. При более высоком флюенсе  $F = 1.3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (200 с облучения) уровень микронапряжений несколько возрастает с облученной стороны по сравнению с образцом после облучения низким флюенсом ионов  $\Delta d/d \times 10^4 = 24.5$  и при этом составляет 18.7 с необлученной стороны. Текстура (220), свойственная исходному деформированному состоянию, сохраня-

ется при вышеуказанных режимах облучения.

### Заключение

Таким образом, выполненные исследования показали, что кратковременное облучение ионами аргона с энергией 15 кэВ уже при низком флюенсе  $\sim 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (50 с облучения) при температурах мишени  $T < 370^\circ\text{C}$  и  $T = 630^\circ\text{C}$  приводит к снятию имеющихся микронапряжений в объеме предварительно деформированной ленты из Ni – 13.9 вес. % W при сохранении исходной текстуры.

Следует отметить, что изменения уровня микронапряжений как с облученной, так и с необлученной сторон образца толщиной 80 мкм, примерно одинаковы, при этом проективный пробег ионов аргона с энергией 15 кэВ в никеле, согласно расчетам методом TRIM, составляет  $\sim 7$  нм. Полученный результат свидетельствует в пользу радиационно-динамической природы воздействия пучков ускоренных ионов на вещество, связанной с генерацией и распространением посткаскадных мощных упругих и ударных волн [1, 3].

В дальнейшем планируется продолжить поиски оптимальных режимов облучения, позволяющих отжечь пленки Ni – W с формированием необходимой текстуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-20173).

### Библиографические ссылки

1. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред. *Успехи физических наук* 2008; 178(9): 991-1001.
2. Овчинников В.В., Гаврилов Н.В., Гущина Н.В., Каменецких А.С., Емлин Д.Р., Можаровский С.М., Филиппов А.В., Кайгородова Л.И. Радиационный отжиг полос алюминиевых сплавов АМг6,

- 1441 и ВД1 с использованием ленточного источника ускоренных ионов. *Металлы* 2010; 2: 62-69.
3. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; 355: 65-83.
4. Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V., Mozharovsky S.M., Kaigorodova L.I. Restoration of plasticity of cold-deformed aluminium alloy by short-term irradiation with accelerated  $\text{Ar}^+$  ions. *Surface and Coatings Technology* 2020; (389): 125504.
5. Родионов Д.П., Гervas'ева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурированные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН; 2012. 108 с.
6. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J. A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications. *J. Vac. Sci. Technol* 1996; (A 14): 1050-1056.
7. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969; 2(2): 65-71.

### References

1. Ovchinnikov V.V. Radiation-dynamic effects. Potential for producing condensed media with unique properties and structural states. *Physics-Uspeski* 2008; 51(9): 955-974.
2. Ovchinnikov V.V., Gavrilov N.V., Gushchina N.V., Kamenetskikh A.S., Emlin D.R., Mozharovsky S.M., Filippov A.V., Kaigorodova L.I. Radiation annealing of AMg6, 1441, and VD1 aluminum alloy strips using a ribbon source of accelerated ions, *Russian metallurgy (Metally)* 2010; 3: 207-213.
3. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coating Technology* 2018; 355: 65-83.
4. Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V., Mozharovsky S.M., Kaigorodova L.I. Restoration of plasticity of cold-deformed aluminium alloy by short-term irradiation with accelerated  $\text{Ar}^+$  ions. *Surface and Coatings Technology* 2020; (389): 125504.
5. Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Khlebnikova Yu.V. Teksturirovannye podlozhki iz nikel'evykh spлавov. [Nickel alloy textured substrates]. Ekaterinburg: RIO UrO RAN; 2012. 108 p. (In Russian).
6. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J. A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications. *J. Vac. Sci. Technol* 1996; (A 14): 1050-1056.
7. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969; 2(2): 65-71.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Доросинец, В.К. Ксеневиц, Д.В. Адамчук  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
dorosinets@bsu.by, ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by

Исследовалась зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  пленок манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , подвергнутых лазерной обработке, для интервала от температуры максимума сопротивления  $T_M$  до комнатной температуры. Установлено, что доминирующим механизмом электропроводности в исходных пленках является адиабатический поляронный транспорт. Для модифицированных пленок этот механизм сохраняется только на участке вблизи комнатной температуры, в то время как на температурном интервале, примыкающем к  $T_M$ , механизмом, определяющим электропроводность, является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Приложение магнитного поля с индукцией в диапазоне до 8 Тл приводит к расширению температурного интервала доминирования механизма поляронного транспорта. Предложено объяснение наблюдаемых особенностей на кривых  $R(T)$  модифицированных пленок на основе зависимости энергии формирования поляронов от степени структурного беспорядка в пленках и зависимости величины деформации октаэдров  $\text{MnO}_6$  от упорядоченности спиновой подсистемы.

**Ключевые слова:** манганит; полярон; прыжковая проводимость; магнитное поле; закон Мотта.

## MAGNETIC FIELD INFLUENCE ON ELECTRIC CONDUCTIVITY MECHANISMS OF TRANSITION METAL OXIDES MODIFIED BY LASER RADIATION

V.A. Dorosinets, V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk  
Belarusian State University,  
4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
dorosinets@bsu.by, ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by

Thin films of manganite  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  possessing a high degree of structural perfection were treated with laser pulses. The degradation of the films manifests itself in a decrease in the temperature of the resistance maximum  $T_M$  on the curve of the temperature dependence of the resistance  $R(T)$ . A comparative analysis of the contributions of the different mechanisms of electrical conductivity in the temperature range from room temperature to  $T_M$  is carried out for both initial and modified films. It was found that the dominant mechanism in the entire temperature range for the initial films is adiabatic polaron transport. For modified films, in the absence of an applied magnetic field, this mechanism is observed only in the region near room temperature, while in the temperature interval adjacent to  $T_M$  the hopping conductivity with a variable hopping length (VRH) dominates. This behavior can be associated with increased defectiveness of films due to the oxygen deficiency. It was found that magnetic field leads to an expansion of the temperature range where the polaron transport mechanism dominates. The observed change in the properties of the films finds explanation by taking into account the dependence of the polaron formation energy on the degree of structural disorder in the films and deformation of the  $\text{MnO}_6$  octahedras. A manifestation of this dependence at the macroscopic level is the inverse dependence of the polaron formation energy on  $T_M$ . The structural disorder leads to the fluctuations of the electrostatic potential, which causes the localization of free charge carriers, stimulating the VRH conductivity. The magnetic field, aligning the spins of manganese ions, contributes to the partial elimination of deformations of the  $\text{MnO}_6$  octahedras, and, consequently, to an increase in the value of  $T_M$  and a decrease of the polaron formation energy.

**Keywords:** manganite; polaron; hopping conductivity; magnetic field; Mott's law.

### Введение

Оксиды металлов характеризуются ши-

роким спектром применения от датчиков газа до электронных устройств. Для каж-

дой области применения образцы должны обладать требуемыми электрофизическими свойствами, для чего применяются разнообразные методы их модификации, включая отжиг в различных газовых средах, ионная имплантация и облучение. Одновременно в ряде случаев для стабильной работы устройств выдвигаются высокие требования к устойчивости относительно высоких температур и разнообразного типа излучений. Одним из удобных и широко распространенным методов исследования степени модификации электрофизических свойств образцов является исследование температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$ . В данной работе представлены результаты исследования механизмов электропроводности пленок манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , относящегося к классу оксидов переходных металлов.

Метод обработки пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  импульсами лазерного излучения и особенности магнитосопротивления в низкотемпературной области модифицированных образцов в состоянии фазового распада магнитной системы представлены ранее в [1]. В данной работе представлены результаты исследования температурных зависимостей сопротивления модифицированных лазерным излучением пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в высокотемпературной области выше температуры Кюри.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления в нулевом магнитном поле и в магнитном поле с индукцией 8 Тл для исходной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Температура максимума сопротивления,  $T_M$ , соответствующая переходу диэлектрик-металл для пленки в отсутствие магнитного поля составляла 260 К. Как видно из рисунка, зависимость  $R(T)$  для температур выше  $T_M$  соответствует полупроводниковому типу, а приложение магнитного поля приводит к сдвигу значения  $T_M$  в высокотемпературную область и уменьшению значения  $R(T_M)$ , что

типично для манганитов, проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления.

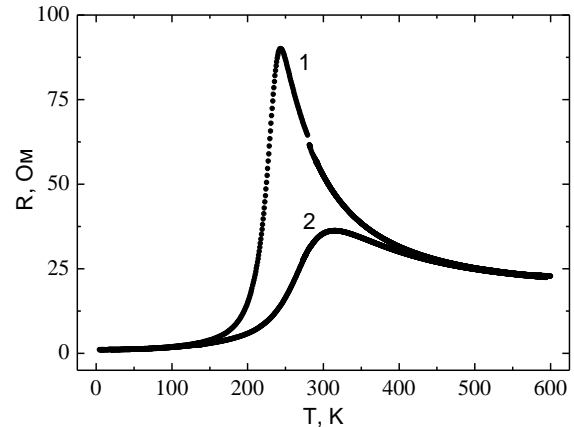


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления для исходной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  для различных значений индукции магнитного поля, Тл: 1 – 0; 2 – 8

Fig. 1. Temperature dependences of the resistance for the initial  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film for different values of magnetic field, T: 1 – 0; 2 – 8

В настоящее время нет единого мнения о доминирующем механизме электропроводности в манганитах для рассматриваемого интервала температур. Среди разнообразия предложенных моделей наиболее обоснованными и признанными считаются модели прыжков поляронов по ближайшим состояниям и прыжков дырок с переменной длиной прыжка (VRH). Первая модель описывается активационным законом с независимой от температуры энергией активации  $E$ :

$$R = R_0 T^n \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad 1)$$

Различают два типа поляронного прыжкового транспорта в зависимости от частоты оптических фононов: адиабатический ( $n=1$ ) и неадиабатический ( $n=1.5$ ). В первом случае обратная среднего времени деформации кристаллической решетки меньше частоты прыжков носителей зарядов. Для второго случая характерно обратное соотношение. Зависимость (1) преимущественно наблюдается для монокристаллических и эпитаксиальных образцов, характеризующихся высокой степенью структурного совершенства.



В то же время, в ряде случаев экспериментальные зависимости  $R(T)$  манганитов в области высоких температур описываются моттовским законом прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{kT}\right)^{1/4} \quad (2)$$

Причем моттовский закон выполняется преимущественно для монокристаллических или же очень тонких пленок, для которых существенно влияние подложек, вносящих механические деформации в пленки.

На рис. 2 представлены зависимости  $R(T)$  для исходной пленки в координатах, приводящих к спрямлению экспериментальных кривых, при выполнении зависимостей (1) или (2), соответственно.

Из сравнения рис. 2а и 2б можно заметить, что зависимости  $R(T)$  лучше аппроксимируются в рамках модели поляронного активационного транспорта, чем механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Причем наилучшее спрямление экспериментальных данных достигается для  $n = 1$ , что указывает на адиабатический характер прыжков носителей заряда и, следовательно, на высокое совершенство кристаллической структуры кристаллической решетки.

На рис. 3 приведены зависимости  $R(T)$  для модифицированной в результате лазерной обработки пленки. Как видно из рис. 3а, для данного случая в температурной области, примыкающей к  $T_M$ , зависимость (1) более не применима, хотя она по-прежнему выполняется для более высоких температур. Приложение магнитного поля приводит к расширению области выполнения зависимости (1). Стрелками на рис. 3а отмечены низкотемпературные границы выполнения соотношения (1) для значений индукции магнитного поля 0 и 8 Тл.

В то же время согласно рис. 3б в температурной области, примыкающей к  $T_M$ , наблюдается спрямление экспериментальных кривых в масштабе  $\ln R \sim T^{-1/4}$ , что

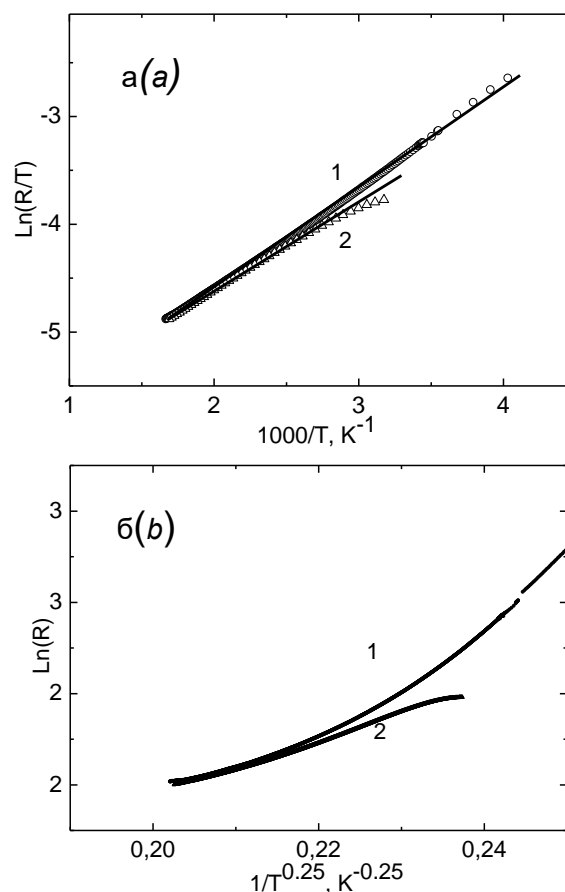


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления исходной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  для значений индукции магнитного поля, Тл: 1 – 0; 2 – 8: а – в координатах  $\ln R \sim 1/T$ ; б – в координатах  $\ln R \sim T^{-1/4}$

Fig. 2. Resistance temperature dependences of the initial  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film for the values of the magnetic field, T: 1 – 0; 2 – 8: а – in coordinates  $\ln R \sim 1/T$ ; б – in coordinates  $\ln R \sim T^{-1/4}$

свидетельствует о доминировании прыжкового механизма с переменной длиной прыжков, что можно связать с повышенной дефектностью вследствие образовавшегося в результате лазерной обработки дефицита кислорода.

Как было установлено в [3], для манганитов характерна обратная зависимость энергии активации для поляронного транспорта от  $T_M$ . Следовательно, повышение степени беспорядка в результате нестехиометрии по кислороду в модифицированных пленках, ослабляет спиновое взаимодействие в модели двойного обмена и вызывает деформацию октаэдров  $\text{MnO}_6$ , что при-

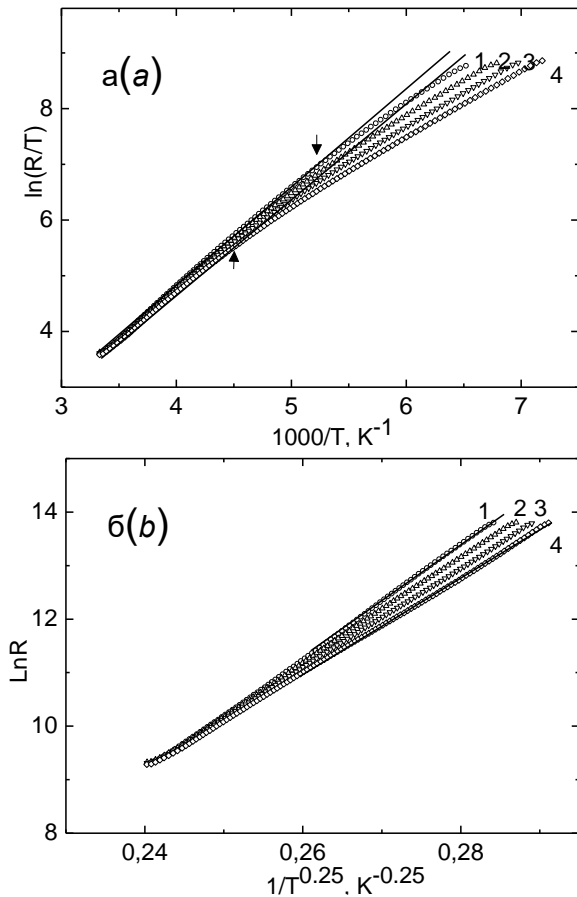


Рис. 3. Температурные  $R(T)$  для модифицированной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  для различных значений индукции магнитного поля, Тл: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8: а – в координатах  $\ln R \sim 1/T$ ; б – в координатах  $\ln R \sim T^{-1/4}$

Fig. 3. Temperature dependences of the resistance for the modified  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film for different values of the magnetic field induction, T: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8: а – in coordinates  $\ln R \sim 1/T$ ; б – in coordinates  $\ln R \sim T^{-1/4}$

водит к значительному повышению энергии образования поляронов. Одновременно, возникающие при этом флуктуации электростатического потенциала способствуют локализации свободных носителей заряда, стимулируя проявление механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Магнитное поле, выстраивая спины ионов марганца способствуют устранению деформаций октаэдров  $\text{MnO}_6$ , и, следовательно, энергии образования поляронов. Влияние магнитного поля на механизм электропроводности подтверждает тесную связь различных степеней свободы в манганитах.

## Заключение

Анализ температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  пленок манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , подвергнутых воздействию импульсов лазерного излучения, позволяет определить доминирующие механизмы электропроводности в области температур выше температуры максимума сопротивления  $T_M$ . Установлено, что в области, примыкающей к  $T_M$ , основными механизмами электропроводности являются адиабатический поляронный транспорт для исходных пленок и прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка для модифицированных пленок. Изменение механизма электропроводности обусловлено структурными дефектами (преимущественно вакансиями кислорода), приводящими к искажению октаэдров  $\text{MnO}_6$ , появлению флуктуаций электростатического потенциала и ослаблению спинового взаимодействия. Приложение магнитного поля приводит к понижению энергии формирования поляронов, повышая вклад полярного транспорта.

## Библиографические ссылки

1. Доросинец В.А. Деградация электрофизических свойств манганитов под воздействием излучения. В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 13-й Межд. Конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (30 сентября- 3 октября 2019 года), г. Минск. Минск: БГУ; 2019. С. 245-247.
2. Ziese M., Sritiwarawong C. Polaronic effects on the resistivity of manganite thin films. *Physical Review B* 1998; 58(17): 11519-11525.
3. Song X. F., Lian G. J., Xiong G. C. Small polaronic transport in oxygen-deficient  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  thin films. *Physical Review B* 2005; 71(21): 214427-4.

## References

1. Dorosinets V.A. Degradation of Electrophysical Properties of Manganites under Exposure to Radiation. In Book: Uglov V.V. [ed.]. Proceedings of the 13th International conference, "Interaction of Radiation with Solids" (September 30 – October 3, 2019) Minsk. Minsk: BSU; 2019. P.245-247. (In Russian).
2. Ziese M., Sritiwarawong C. Polaronic effects on the resistivity of manganite thin films. *Physical Review B* 1998; 58(17): 11519-11525.
3. Song X. F., Lian G. J., Xiong G. C. Small polaronic transport in oxygen-deficient  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  thin films. *Physical Review B* 2005; 71(21): 214427-4.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПЛАНТАЦИИ ПРОТОНОВ ДЛЯ КОРРЕКЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЕВЫХ ФОТОДИОДОВ

И.Г. Дьячкова<sup>1)</sup>, В.Е. Асадчиков<sup>1)</sup>, Д.А. Золотов<sup>1)</sup>, Л.М. Сорокин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия,  
dyachkova.i@crys.ras.ru, asad@crys.ras.ru, zolotovden1985@gmail.com

<sup>2)</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия, lev.sorokin@mail.ioffe.ru

В работе проведены исследования возможности использования имплантации дефектообразующих ионов, как способа модификации свойств поверхностных слоев кремниевых фотодиодов для улучшения их параметров и увеличения выхода годных приборов методами трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с измерениями электрофизических параметров. Объектом исследования являлся четырехплощадочный pin-фотодиод (pin-ФД), сформированный на пластине высокоомного кремния p-типа проводимости, на которой диффузией образованы области фоточувствительных площадок (ФЧП) и охранного кольца (ОК). Исследованы структурные особенности образования радиационных дефектов в имплантированных протонами слоях кремниевых пластин в процессе их термической обработки. Экспериментально установлена эффективность облучения протонами периферии  $n^+$ -р-переходов для защиты поверхности pin-фотодиодов на основе высокоомного кремния. Определены режимы облучения протонами и последующего термического отжига, при которых происходит формирование поверхностного слоя с оптимальными для достижения минимальных темновых токов ФЧП и ОК характеристиками:  $E = 100+200+300$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $T = 300^\circ\text{C}$ , ( $t = 2$  ч). Применение этих режимов к серийным pin-фотодиодам с глубиной залегания  $n^+$ -р-переходов  $\sim 3$  мкм позволило снизить темновой ток на порядок величины и повысить выход годных приборов.

**Ключевые слова:** фотодиоды; имплантация протонов; термический отжиг; радиационные дефекты; темновой ток.

## THE POSSIBILITY OF USING PROTON IMPLANTATION TO CORRECT THE CHARACTERISTICS OF SILICON PHOTODIODES

Irina Dyachkova<sup>1)</sup>, Victor Asadchikov<sup>1)</sup>, Denis Zolotov<sup>1)</sup>, Lev Sorokin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Federal Research Center «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences,  
59 Leninskiy Ave., 119333 Moscow, Russia,

dyachkova.i@crys.ras.ru, asad@crys.ras.ru, zolotovden1985@gmail.com

<sup>2)</sup>Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya Str., St. Petersburg 194021, Russia,  
lev.sorokin@mail.ioffe.ru

The measured electrical parameters of silicon pin photodiodes (PD) subjected to the implantation of defect-forming ions and subsequent heat treatment are analyzed, which reveal a new way of reducing the dark current and enhancing the device yield. The data of the electrical measurements are compared with the results of the structural study. It was experimentally demonstrated that, to reduce the dark currents of silicon pin photodiodes with a guard ring (GR) based on diffusion planar  $n^+$ -p junctions with a depth of  $\sim 3$   $\mu\text{m}$ , it is necessary to perform the local implantation of hydrogen ions with an energy of  $100+200+300$  keV at a dose of  $2 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> in the region between the main  $n^+$ -p junctions and the GR with the capture of  $n^+$  regions. In addition, post-implantation annealing in vacuum at  $300^\circ\text{C}$  for 2 h is needed. It was established that proton irradiation of the periphery of the planar  $n^+$ -p junctions in this mode reduces their dark current due to the formation of a defect surface layer with compensated conductivity. Such a layer weakens the negative effect of the surface on the dark currents. Annealing of the irradiated structures at a temperature of  $300^\circ\text{C}$  leads to the formation of a surface layer with a thickness of  $\sim 3$   $\mu\text{m}$  with a resistance optimal for the flowing of a part of the photosensitive area current to the GR. This layer is isolated from the bulk of the crystal by a buried layer with a thickness of 3-8  $\mu\text{m}$  and the compensated conductivity, which only forms at the specified temperature. Thus, the experimentally determined mode of processing the periphery of a pin PD based on high-

resistance silicon made it possible to improve the parameters of the finished photodiode structures and increase the device yield.

**Keywords:** photodiodes; proton implantation; thermal annealing; radiation-induced defects; dark current.

## Введение

Одной из главных задач при производстве кремниевых импульсных рпн-ФД является достижение максимальной величины пороговой чувствительности. Одним из отбраковочных параметров является темновой ток ФЧП при рабочем напряжении [1]. Традиционно применяемые для снижения темновых токов ФЧП приемы (сверхчистая обработка поверхности, ОК [2]) не всегда позволяют разрешить данную проблему.

В работе ставилась задача без особых требований к чистоте обработки поверхности и режимам окисления оптимизировать поверхностное сопротивление для обеспечения оптимального перетекания тока из ФЧП в ОК и, следовательно, минимизации темновых токов ФЧП. Наиболее целесообразно и технологически удобно добиться снижения уровня поверхностных токов утечки в полностью изготовленных приборных структурах, не соответствующих требованию по уровню темнового тока, введением компенсирующих дефектов в приповерхностную область периферии планарных р-п-переходов с помощью имплантации ионов водорода.

Для решения поставленной задачи в работе проведен комплексный эксперимент по изучению влияния протонного облучения и температуры последующего отжига на темновой ток ФЧП и ОК диффузионных планарных рпн-ФД, при облучении периферии р-п-переходов, а также на профиль удельного сопротивления и структурное состояние ионноимплантированного слоя в образцах р-Si (111) ( $\rho \sim 1 \text{ кОм}\cdot\text{см}$ ). Режим обработки следующий: последовательное увеличение энергии протонов  $E=100+200+300 \text{ кэВ}$  (для создания однородного по величине удельного сопротивления нарушенного слоя на глубинах, соизмеримых с глубиной залегания

р-п перехода в реальных заводских структурах) с общей дозой  $D=2\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (для получения слоя с максимальным количеством нарушений, без разрушения кристаллов кремния при последующей термообработке [3]), с последующим отжигом в вакууме при температурах от 200 до 1100°C с шагом 100°C в течение двух часов на каждой стадии (для стабилизации свойств заглубленного слоя с повышенным удельным сопротивлением, изолирующего слой с оптимальным сопротивлением от объема кристалла).

Изучение процессов формирования и релаксации радиационных дефектов, возникающих при имплантации кремния ионами водорода, осуществлялось методами трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с измерениями электрофизических параметров.

## Результаты и их обсуждение

Рентгенодифракционные измерения проводились с помощью трехкристального рентгеновского спектрометра ТРС УАР ПП-80-001 с использованием характеристического  $\text{Cu K}\alpha_1$  излучения при различных отворотах образца от максимума брэгговского отражения. По полученным данным были определены толщины слоев с положительной и отрицательной деформацией. Для образца, подвергнутого последовательной имплантации протонами с энергией  $E=100+200+300 \text{ кэВ}$  толщина слоя с положительным значением деформации составила 2.4 мкм, с отрицательным – 1 мкм. То есть такая многоступенчатая имплантация позволяет формировать толстые нарушенные слои с достаточно однородным распределением деформации. Изучено распределение интенсивности диффузного рассеяния вдоль направления  $q_z \parallel \{111\}$  и  $q_x \parallel \{121\}$  в окрестности узла  $[[333]]$ , для облученного кри-

сталла Si при разных режимах термической обработки, на основании которого производился качественный анализ изменения геометрии присутствующих в образцах кластеров радиационных дефектов, а также определялись количественные характеристики микродефектов, такие как мощность, размер и концентрация [4]. Более детальное исследование радиационным микродефектов проводилось с использованием метода ПЭМ на электронном микроскопе JEM-7 [4].

По данным структурных исследований было установлено, что ионноимплантированный слой кристалла кремния при температурах отжига выше 500°C имеет в целом сильно разупорядоченную структуру, насыщенную крупными кластерами радиационных дефектов и дислокациями, что не позволяет использовать его в технологии создания и коррекции характеристик pin-фотодиодов. Поэтому при дальнейших исследованиях электрофизических параметров режимы отжига pin-фотодиодов выбраны в интервале температур от 200 до 500°C.

Было исследовано влияние протонного облучения и температуры последующего отжига на темновой ток ( $I_T$ ) ФЧП и ОК, на вольтамперные характеристики (ВАХ) pin-ФД, а также на профили распределения удельного сопротивления кристаллов кремния. Установлено, что облучение почти на порядок величины снижает темновой ток и ФЧП и ОК. По результатам отжига характерно наличие двух участков температур:  $T < 300^\circ\text{C}$ , когда ток ФЧП плавно уменьшается, а ток ОК плавно увеличивается, причем при  $T > 200^\circ\text{C}$  крутизна роста тока ОК заметно повышается;  $T > 300^\circ\text{C}$ , когда токи как ФЧП, так и ОК возрастают и достигают исходных значений при  $T = 500^\circ\text{C}$ . Исходя из этих данных, исследовались профили распределения удельного сопротивления кристалла кремния после облучения и отжига при температурах 200 и 300°C (рис. 1).

Облучение приводит к образованию поверхностного слоя протяженностью 2-

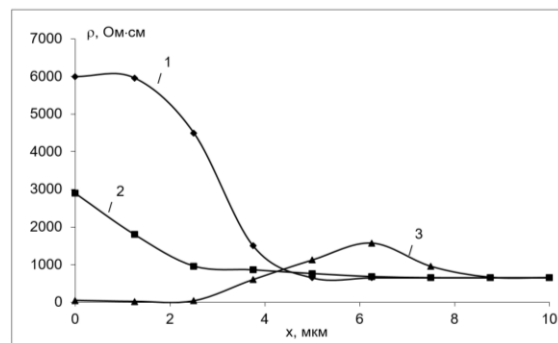


Рис. 1. Профили удельного сопротивления кристалла кремния после облучения протонами с  $E = 100+200+300$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (1) и отжига при  $T = 200^\circ\text{C}$ , 2 ч (2), при  $T = 300^\circ\text{C}$ , 2 ч (3)

Fig. 1. Profiles of resistivity  $\rho$  of crystalline silicon after irradiation with protons with  $E = 100+200+300$  keV and  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (1), after irradiation and annealing at  $T = 200^\circ\text{C}$  for 2 h (2) and after irradiation and annealing at  $T = 300^\circ\text{C}$  for 2 h (3)

4 мкм с удельным сопротивлением, повышенным в 6 раз по сравнению с исходным кристаллом (рис. 1, кривая 1). Сопоставление данных электрофизических измерений с данными исследований методами ТРД и ПЭМ дало основание полагать, что облучение кремния протонами приводит к накоплению радиационных дефектов, обладающих способностью компенсировать проводимость только в области сильных нарушений, каковой и является область пробегов протонов.

В результате отжига при температурах 200°C (рис. 1, кривая 2) и 300°C (рис. 1, кривая 3) наблюдается падение удельного сопротивления поверхностного слоя. При этом отжиг при температуре 300°C приводит к уменьшению удельного сопротивления этого слоя до величины значительно ниже исходного уровня (в 50-100 раз), а на глубинах от 3 до 8 мкм, заметно превышающих пробег протонов, к формированию заглубленного слоя с повышенным удельным сопротивлением (рис. 1, кривая 3). По-видимому, при температуре 200°C начинают отжигаться поверхностные дефекты, компенсирующие проводимость, которые при температуре 300°C отжигаются в наибольшей мере. При этом вблизи поверхности начинают образовываться "мелкие" водородные

центры, обладающие донорными свойствами. В следствие этого поверхностное удельное сопротивление падает по сравнению с исходным значением (рис. 1, кривая 3). В глубине кристалла за границей пробега протонов формируется слой, насыщенный микродефектами (ТРД, ПЭМ), "перекаченными" от поверхности (эффект дальнего действия [5]). Эти дефекты обладают компенсирующими свойствами, как и дефекты, инициированные облучением (рис. 1, кривая 1). Именно поэтому дефектный заглубленный слой имеет повышенное удельное сопротивление по сравнению с исходным кристаллом.

Наибольшее удельное сопротивление заглубленный слой приобретает в результате отжига при  $T = 300^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривая 3). При более высоких температурах компенсирующие дефекты этого слоя, а также "донорные" дефекты поверхностного слоя постепенно отжигаются, что и приводит к росту темнового тока ФЧП и ОК.

Из анализа ВАХ изучаемых структур (рис. 2) при допустимом значении темнового тока  $I_T$  не больше 2.5 мкА при  $U_{\text{обр}} = 200$  В можно предложить следующий механизм изменения величины обратного тока pin-ФД в результате облучения их периферии протонами и отжига. Обратная ветвь ВАХ исходной структуры (рис. 2, семейство кривых 1) определяется поверхностной генерацией. Снижение величины темнового тока непосредственно после облучения (рис. 2, семейство кривых 2) объясняется формированием поверхностного компенсированного дефектного слоя, приводящим к уменьшению влияния поверхностной генерации, а ВАХ становится определяемой, в основном, токами генерации в ОПЗ металлургической границы p-n-перехода, причем в большей мере при включении ОК, которое "оттягивает" на себя часть носителей заряда, генерированных на поверхности. Отжиг при температуре  $300^\circ\text{C}$  приводит к формированию тонкого ( $\sim 3$  мкм) поверхностного слоя с пониженным и, по-видимому, оптимальным сопротивлением (этот слой

изолирован от объема заглубленным слоем с повышенным удельным сопротивлением), по которому часть тока ФЧП перетекает в ОК. В результате темновой ток становится еще меньше, а ВАХ ФЧП в еще большей мере становится определяемой генерацией в ОПЗ металлургической границы p-n-перехода (рис. 2, семейство кривых 3).

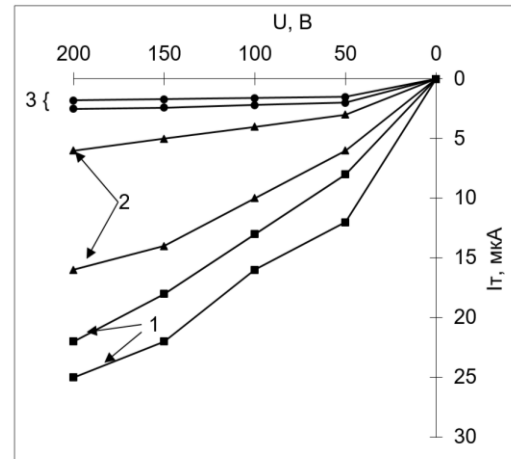


Рис. 2. Изменение ВАХ pin-ФД (1 - семейство исходных ВАХ) после протонного облучения с  $E = 100+200+300$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  (2) и отжига при  $T = 300^\circ\text{C}$ , 2 часа (3)

Fig. 2. Change in the I-V characteristics of pin PDs (1- series of the initial I-V characteristics), after proton irradiation with  $E = 100+200+300$  keV at a dose of  $D = 2 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$  (2) and annealing at  $T = 300^\circ\text{C}$  for 2 h (3)

После отжига при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  дефекты, определяющие существование поверхностного и заглубленного слоев, исчезают и темновой ток ФЧП и ОК возвращаются к исходному (до облучения) состоянию, определяемому поверхностной генерацией и инверсионным каналом.

### Заключение

С помощью методов ТРД и ПЭМ в сочетании с измерениями электрофизических характеристик отработан конкретный технологический режим для коррекции характеристик pin-фотодиодов с целью увеличения выхода годных приборов. Экспериментально показано, что для снижения темновых токов pin-фотодиодов с



ОК на основе диффузионных планарных p-n-переходов глубиной  $\sim 3$  мкм следует проводить имплантацию ионов водорода с энергией 100+200+300 кэВ и дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  локально в области между основными p-n-переходами и ОК с захватом p-n-областей и постимплантационный отжиг в вакууме при температуре 300°C в течение 2 ч. Установлено, что протонное облучение периферии планарных p-n-переходов в указанном режиме уменьшает их темновой ток благодаря формированию поверхностного дефектного слоя с компенсированной проводимостью, наличие которого уменьшает негативное влияние поверхности на темновые токи. Отжиг облученных структур при температуре 300°C формирует поверхностный слой толщиной около 3 мкм с оптимальным для перетекания части тока ФЧП в ОК сопротивлением. Этот слой отделен от объема кристалла заглубленным слоем толщиной 4-5 мкм с компенсированной проводимостью, образующимся только при указанной температуре.

Отметим, что для каждого случая конкретного практического применения режимы ионной имплантации и отжига должны подбираться индивидуально.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

#### Библиографические ссылки

1. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Москва: Энергия; 1984. 580 с.
2. Demidov S.S., Klimanov E.A. Influence of parameters of the semiconductor-dielectric interface on the current of the guard ring of silicon photodiodes. *Journal of Communications Technology and Electronics* 2016; 61: 328-332.

3. Александров П.А., Баранова Е.К., Баранова И.В., Бударагин В.В., Литвинов В.Л. Влияние температуры отжига на выход имплантированного водорода из блистеров в кремнии. В кн.: Бондаренко Г.Г., редактор. Труды XII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела». (1-6 июля 2002 года), г. Севастополь. Москва: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ); 2002. С. 149-160.
4. Asadchikov V.E., Dyachkova I.G., Zolotov D.A., Chukhovskii F.N., Sorokin L.M. Microstructure of Si crystals subjected to irradiation with high-energy  $\text{H}^+$  ions and heat treatment by high-resolution three-crystal X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Physics of the Solid State* 2019; 61(10): 1707-1715.
5. Козловский В.В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб: Наука; 2003. 268 с.

#### References

1. Zi S. Fizika poluprovodnikovyykh priborov [Physics of semiconductor devices]. Moscow: Energiya; 1984. 580 p. (In Russian).
2. Demidov S.S., Klimanov E.A. Influence of parameters of the semiconductor-dielectric interface on the current of the guard ring of silicon photodiodes. *Journal of Communications Technology and Electronics* 2016; 61: 328-332.
3. Aleksandrov P.A., Baranova E.K., Baranova I.V., Budaragin V.V., Litvinov V.L. Vliyanie temperaturi otziga na vihod implantirovannogo vodoroda iz blisterov v kremniy. [Influence of annealing temperature on the yield of implanted hydrogen from blisters in silicon]. V kn.: Bondarenko G.G., redactor. *Trudy XII Mezdunarodnogo soveschaniya "Radiacionnaya fizika tverdogo tela"*. (1-6 July 2002), Sevastopol. Moscow: NII PMT MGIEM (TU); 2002; P. 149-160. (In Russian).
4. Asadchikov V.E., Dyachkova I.G., Zolotov D.A., Chukhovskii F.N., Sorokin L.M. Microstructure of Si crystals subjected to irradiation with high-energy  $\text{H}^+$  ions and heat treatment by high-resolution three-crystal X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Physics of the Solid State* 2019; 61(10): 1707-1715.
5. Kozlovskii V.V. Modificirovanie poluprovodnikov puchkami protonov [Semiconductor modification with proton beams]. St. Petersburg: Nauka; 2003. 268 p.

## ОБРАБОТКА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СИСТЕМЫ «ПЛЕНКА (Ti) / (B<sub>4</sub>C-КЕРАМИКА) ПОДЛОЖКА»

Ю.Ф. Иванов<sup>1)</sup>, М.С. Петюкевич<sup>2)</sup>, М.П. Калашников<sup>3)</sup>, А.Д. Тересов<sup>1)</sup>, В.В. Шугуров<sup>1)</sup>,  
В.В. Полисадова<sup>2)</sup>, А.А. Клопотов<sup>4)</sup>, О.Л. Хасанов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru*

<sup>2)</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, petukevich@tpu.ru, vredina@tpu.ru, khasanov@tpu.ru*

<sup>3)</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, 634055 Томск, Россия, kmp1980@mail.ru*

<sup>4)</sup>*Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634002 Томск, Россия, klopotovaa@tsuab.ru*

Карбид бора является уникальным материалом, обладающим низкой плотностью ( $\approx 2500$  кг/м<sup>3</sup>), высокой твердостью ( $> 9.5$  по шкале Мооса), хорошей термостойкостью и химической инертностью. К недостаткам керамики на основе карбида бора относится низкая трещиностойкость. Последнее стимулирует многочисленные исследования, направленные на разработку методов модифицирования керамики на основе карбида бора. Целью настоящей работы является анализ структурно-фазовых превращений в системе «Ti / B<sub>4</sub>C», сформированной электронно-ионно-плазменными методами. Система «металлическая пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» была синтезирована путем вакуумно-дугового плазменно ассистированного напыления пленки титана на поверхность образцов предварительно полированной керамики. Осуществлено облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления пленки титана. Облучение сопровождалось предварительным нагревом керамики до температуры (600-700) °С. Показано, что в результате термического воздействия, инициированного облучением, в поверхностном слое керамики толщиной порядка 10 мкм преимущественно вдоль границ кристаллитов B<sub>4</sub>C формируются протяженные прослойки диборида титана.

**Ключевые слова:** керамика B<sub>4</sub>C; вакуумно-дуговое плазменно ассистированное напыление; пленка титана; импульсный электронный пучок; структура.

## TREATMENT OF THE «FILM (Ti) / (B<sub>4</sub>C-CERAMICS) SUBSTRATE» SYSTEM WITH A PULSE ELECTRON BEAM

Yu.F. Ivanov<sup>1)</sup>, M.S. Petyukevich<sup>2)</sup>, M.P. Kalashnikov<sup>3)</sup>, A.D. Teresov<sup>1)</sup>, V.V. Shugurov<sup>1)</sup>,  
V.V. Polisadova<sup>2)</sup>, A.A. Klopotov<sup>4)</sup>, O. L. Khasanov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskij Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru*

<sup>2)</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, petukevich@tpu.ru, vredina@tpu.ru, khasanov@tpu.ru*

<sup>3)</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4 Akademicheskij Ave., 634055 Tomsk, Russia, kmp1980@mail.ru*

<sup>4)</sup>*Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya Sq., 634002 Tomsk, Russia, klopotovaa@tsuab.ru*

Boron carbide is a unique material with low density ( $\approx 2500$  kg/m<sup>3</sup>), high hardness ( $> 9.5$  on the Mohs scale), good heat resistance and chemical inertness. An interest in the boron isotope <sup>10</sup>B is also associated with the fact that it has an anomalously large neutron-capture cross-section, which makes it promising to use a material based on boron carbide in the nuclear industry. The disadvantages of boron carbide ceramics include low fracture resistance. The latter stimulates numerous studies aimed at developing methods for modifying ceramics based on boron carbide. The aim of the paper is to analyze the structural-phase transformations in the «Ti / B<sub>4</sub>C» system formed using electron-ion-plasma methods. Ceramic samples were prepared in the shape of tablets with a diameter of 14 mm and a thickness of 3 mm using the SPS-sintering method. B<sub>4</sub>C powder with an average particle size of 60  $\mu$ m was used

for manufacture of the ceramics, previously ground on a pneumatic circulation apparatus to a submicron dimension (the average particle size of the powder was 0.8  $\mu\text{m}$ ) while maintaining the purity of the resulting raw material. The "metal film (Ti) / ( $\text{B}_4\text{C}$  ceramics) substrate" system was synthesized by vacuum-arc plasma-assisted spraying of a titanium film with a thickness of 1  $\mu\text{m}$  onto the surface of pre-polished ceramic samples. The "film/substrate" system was irradiated with an intense pulsed electron beam in the titanium film melting mode (18 keV, 20 J/cm<sup>2</sup>, 200  $\mu\text{s}$ , 30 pulses, 0.3 s<sup>-1</sup>). The irradiation was accompanied by preliminary heating of the ceramics to a temperature of (600-700) °C. The study of the phase composition and morphology of the ceramic structure in the initial state and after modification by electron-ion-plasma methods was carried out using the X-ray diffraction analysis (diffractometer Shimadzu XRD-7000) and transmission electron diffraction microscopy methods (device JEM 2100F, JEOL). It has been shown that thermal action initiated by irradiation with a pulsed electron beam leads to formation of extended titanium diboride interlayers in the surface layer of the ceramics with a thickness of about 10  $\mu\text{m}$ , predominantly along the boundaries of  $\text{B}_4\text{C}$  crystallites. Particle sizes vary in the range of 40-70 nm.

**Keywords:**  $\text{B}_4\text{C}$  ceramics; vacuum arc plasma assisted spraying; titanium film; pulsed electron beam; structure; properties.

## Введение

Карбид бора имеет низкую плотность ( $\approx 2500$  кг/м<sup>3</sup>), высокую твердость ( $> 9.5$  по шкале Мооса), хорошие термостойкость и химическую инертность [1, 2]. В настоящее время карбид бора рассматривается в качестве заменителя карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), т.к. обладает хорошей износостойкостью при сравнительно малой плотности. Актуальным является использование карбида бора в качестве материала бронезилов, где его низкая плотность ( $> 30\%$  меньше, чем у конкурирующих материалов, таких как карбид кремния) является большим преимуществом. Из-за особой способности изотопа  $^{10}\text{B}$  захватывать нейтроны, материалы на основе карбида бора находят применение в ядерной промышленности [3]. Карбид бора также перспективен при создании металлокерамических материалов, изготовленных с использованием частиц или волокон  $\text{B}_4\text{C}$  [4, 5]. Негативной стороной керамики на основе карбида бора является высокая температура спекания и высокая пористость образцов сложной геометрической формы, локальная аморфизация при высокоскоростном воздействии и низкая трещиностойкость [6, 7]. Последнее предполагает разработку методов модифицирования керамики на основе карбида бора.

Целью настоящей работы является анализ структурно-фазовых превращений в системе  $\text{Ti}/\text{B}_4\text{C}$ , сформированной электронно-ионно-плазменными методами.

## Материал и методы исследования

Образцы керамики изготавливали в форме таблеток диаметром 14 мм и толщиной 3 мм методом SPS-спекания (установка SPS 155 (SPSSYNEX)). Для изготовления керамики использовали порошок  $\text{B}_4\text{C}$  со средним размером частиц 60 мкм, предварительно измельченный на пневмоциркуляционном аппарате до субмикронной размерности (средний размер частиц порошка 0.8 мкм) при сохранении чистоты полученного сырья. В порошок-основу вводили добавку 10 мас. % нанопорошка карбида бора. Пленку титана толщиной 1 мкм на поверхность керамики напыляли вакуумно-дуговым плазменно асистируемым методом на установке «КВИНТА». Облучение системы «пленка (Ti) / ( $\text{B}_4\text{C}$ ) подложка» импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО». Режим облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ; длительность импульса воздействия 200 мкс; количество импульсов 30; частота следования импульсов 0.3 с<sup>-1</sup>; плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>. Перед облучением образцы нагревали до температуры  $\approx 700^\circ\text{C}$ . Исследование фазового состава и морфологии структуры керамики в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100F, JEOL).

## Результаты и их обсуждение

Исследование фазового состава системы «металлическая пленка / ( $B_4C$  керамика) подложка» перед облучением импульсным электронным пучком выполняли с использованием баз данных PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Результаты исследований представлены в виде участка рентгенограммы на рис. 1. Анализ результатов, полученных методами РФА, показал, что сформированная система «пленка/подложка» является многофазной: выявлены, наряду с карбидом бора, включения графита с ГПУ кристаллической решеткой (29.6 масс. %),  $\beta$ -Ti (2.9 масс. %) и  $\alpha$ -Ti (4.5 масс. %). Области когерентного рассеивания керамики (34.2 нм) и пленки титана ( $\beta$ -Ti – 23.0 нм и  $\alpha$ -Ti – 24.1 нм) близки и относятся к наноразмерному диапазону. Микроискажения кристаллической решетки пленки  $\alpha$ -Ti ( $66.8 \cdot 10^{-4}$ ) и  $\beta$ -Ti ( $15.4 \cdot 10^{-4}$ ) существенно превышают микроискажения кристаллической решетки керамики ( $0.68 \cdot 10^{-4}$ ). Последнее указывает на высокий уровень напряжений, формирующихся в пленке титана при осаждении на керамику карбида бора.

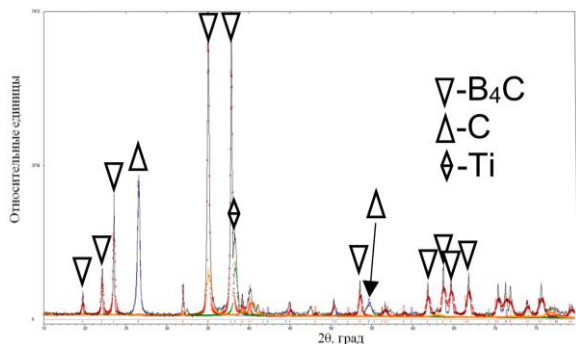


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы системы «пленка (Ti) / ( $B_4C$  керамика) подложка» перед облучением импульсным электронным пучком  
Fig. 1. Fragment of an X-ray diffraction pattern of the «film (Ti) / ( $B_4C$  ceramic) substrate» system before irradiation with a pulsed electron beam

Облучение системы «металлическая пленка (Ti) / ( $B_4C$  керамика) подложка» импульсным электронным пучком сопровождается формированием в поверхностном слое диборида титана (рис. 2). Отно-

сительное содержание диборида титана достигает 21,6 масс. %.

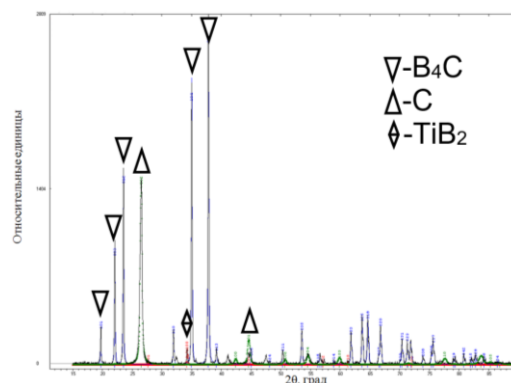


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы системы «пленка (Ti) / ( $B_4C$  керамика) подложка» (состояние после облучения импульсным электронным пучком)  
Fig. 2. Fragment of an X-ray diffraction pattern of the «film (Ti) / ( $B_4C$  ceramic) substrate» system after irradiation with a pulsed electron beam

Металлический титан в поверхностном слое облученного образца не выявляется. Размеры областей когерентного рассеивания керамики карбида бора увеличиваются с 34 до 233 нм, что может быть обусловлено тепловым эффектом, имеющим место при облучении системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком. Области когерентного рассеивания частиц диборида титана и графита близки и составляют 40.8 и 42.7 нм, соответственно. Облучение системы «пленка/подложка» приводит к существенному (более чем в 4 раза) увеличению микроискажений кристаллической решетки керамики карбида бора. Это может свидетельствовать о внедрении атомов титана в кристаллическую решетку керамики.

Структура керамики перед и после облучения показана на рис. 3. Облучение системы «металлическая пленка (Ti) / ( $B_4C$  керамика) подложка» импульсным электронным пучком сопровождается формированием в поверхностном слое керамики преимущественно вдоль границ зерен протяженных прослоек (рис. 3б, прослойки указаны стрелками). Последнее, очевидно, указывает на фазовые превращения в керамике при взаимодействии титана с карбидом бора.

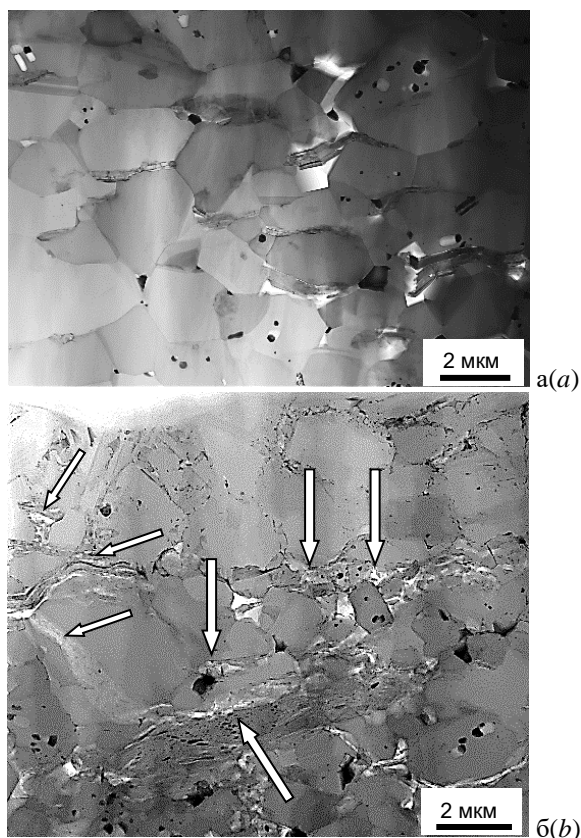


Рис. 3. Структура керамики  $B_4C$ : а – исходное состояние; б – после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком  
Fig. 3.  $B_4C$  ceramics structure: a - initial state; b - after irradiation of the «film / substrate» system with a pulsed electron beam

Методами темнопольного и микродифракционного анализа с последующим индицированием микроэлектроннограмм осуществлен фазовый анализ формирующихся при облучении прослоек (рис. 4).

Индицирование микроэлектроннограммы (рис. 4) показывает, что облучение системы «металлическая пленка (Ti) / ( $B_4C$  керамика) подложка» импульсным электронным пучком приводит к образованию частиц боридов титана  $TiB_2$ . Размеры частиц изменяются в пределах (40-70) нм.

### Закключение

Методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100F, JEOL) осуществлены исследования структурно-фазовых превращений в системе «пленка (Ti, 1 мкм) / ( $B_4C$  керамика)

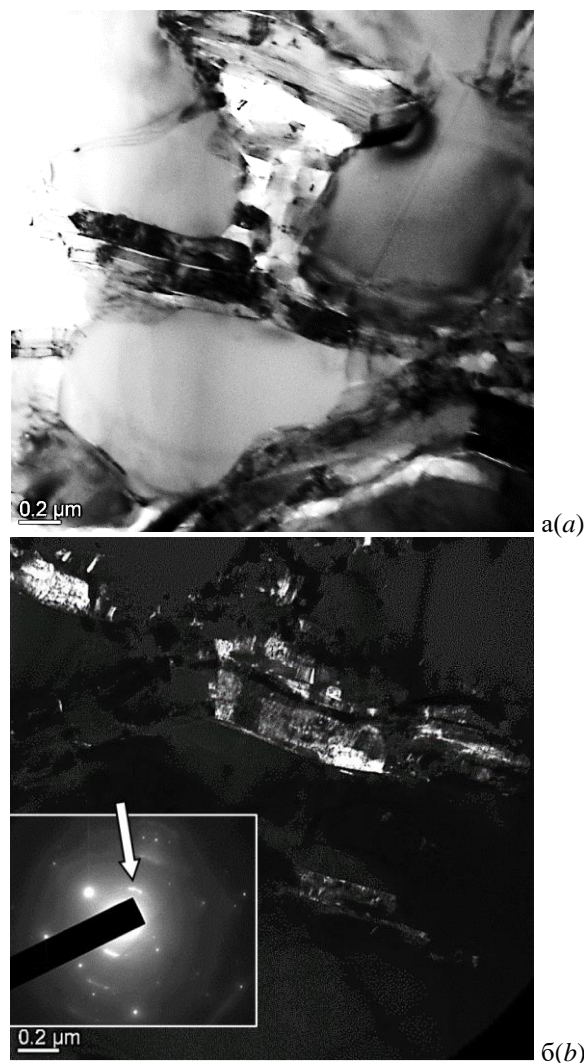


Рис. 4. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком. Вставка на (б) – микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)  
Fig. 4. Bright-field (a) and dark-field (b) images of the «film/substrate» system irradiated with a pulsed electron beam. Insert on (b) is the microelectronogram (the arrow indicates the reflex, in which the dark field was obtained)/

подложка», сформированной электронно-ионно-плазменными методами. Показано, что в результате термического воздействия, инициированного облучением импульсным электронным пучком, в поверхностном слое керамики толщиной порядка 10 мкм преимущественно вдоль границ кристаллитов  $B_4C$  формируются протяженные прослойки диборида титана. Относительное содержание диборида титана достигает 21.6 масс.%. Размеры частиц



стиц диборида титана изменяются в пределах (40-70) нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-19-00183).

#### Библиографические ссылки/ References

1. Thevenot F., Bouchacourt M. Le carbure de bore: matériau industriel performant 1ère partie: le point de connaissances physico-chimiques. *L'Industrie Ceram* 1979; 732: 655-661.
2. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *J Am Ceram Soc* 2011; 94: 3605–3628.
3. Beidler C.J., Hauth W.E., Goel A. Development of a B<sub>4</sub>C/Al cermet for use as an improved structural neutron absorber. *J Test Eval* 1992; 20: 67-70.
4. Kai W., Yang J.M., Harrigan W.C. Mechanical behaviour of B<sub>4</sub>C particulate reinforced 7091 aluminium composite. *Scripta Metall* 1989; 23:1277-1280.
5. Halverson D.C., Pyzik A.J., Aksay I.A., Snowden W.E. Processing of boron carbide–aluminium composites. *J Am Ceram Soc* 1989; 72: 775-780.
6. Moynihan T.J., LaSalvia J.C., Burkins M.S. Analysis of shatter-gap phenomenon in a boron carbide composite laminate armour system. In: Carleone J, Orphal D, editors. *Proc of 20th Int. Symp. on Ballistics*, vol. 2: *Terminal ballistics*. 2002; 1096-10103.
7. Chen M., McCaulay J.W., Hemker K.J. Shock-induced local amorphization in boron carbide. *Science* 2003; 299: 1563-1566.



## ГИДРОФОБИЗАЦИЯ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОТКАНИ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин, В.Г. Дорохов, В.В. Барелко  
*Институт проблем химической физики РАН,  
пр. академика Семёнова 1, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия*  
*kga@icp.ac.ru, kpp@icp.ac.ru, kir@icp.ac.ru*

Проведен процесс гидрофобизации алюмоборосиликатной ткани, подвергнутой химической активации методом кислотного травления. В качестве гидрофобизаторов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена, имеющие разную длину цепи и химически активные концевые гидроксильные и аминогруппы. Проведен сравнительный анализ эффективности различных способов активации стеклоткани и использования теломеров с разными концевыми группами для получения гидрофобного материала. Получена гидрофобная стеклоткань, содержащая 5-10% фторополимера, краевые углы смачивания водой достигают 140°.

**Ключевые слова:** тетрафторэтилен; гамма-излучение; теломер; гидрофобизация; химическая активация.

## HYDROPHOBIZATION OF ALUMINOSILICATE GLASS WITH RADIATION-SYNTHESIZED TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS

G.A. Kichigina, P.P. Kushch, D.P. Kiryukhin, V.G. Dorokhov, V.V. Barelko  
*Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,  
1 Academician Semenov Ave., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia*  
*kga@icp.ac.ru, kpp@icp.ac.ru, kir@icp.ac.ru*

The process of hydrophobization of aluminoborosilicate fabric subjected to chemical activation by acid etching is investigated. Solutions of radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene (TFE) with the general formula  $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$ , having different chain lengths and reactive end groups  $R_1$  and  $R_2$ , were used as water repellents. The synthesis of TFE telomers was carried out in acetone, a mixture of solvents Freon 113 + ethanol and Freon 113 + ammonia. Telomers with end groups consisting of fragments of acetone molecules (H,  $CH_3$ ,  $CH_2COCH_3$ ), freon and ammonia ( $C_2F_3Cl_2$ , Cl, H,  $NH_2$ ), freon and ethanol ( $C_2F_3Cl_2$ , Cl, OH,  $C_2H_5$ ) were obtained. A comparative analysis of the effectiveness of various methods of activating glass fabric and using telomers with different end groups to obtain a hydrophobic material is carried out. The optimal way of processing is heating at 450-470°C to remove technical lubricant and activating the surface with hydrochloric acid for 20 minutes. As a hydrophobizing agent, it is advisable to use solutions of TFE telomers, radiation-synthesized in acetone or a mixture of freon 113+ ammonia. TFE telomers synthesized in freon with ethanol additives are less promising for hydrophobization of glass fabric. It is shown that the treatment with solutions of telomers of tetrafluoroethylene makes it possible to obtain a hydrophobic coating of glass fabric, containing 5-10% fluoropolymers, characterized by a contact angle of water wetting of the order of 140°. When choosing telomers for hydrophobization, it is necessary to take into account their thermal stability and the temperature range in which the hydrophobic glass fabric will be used. Glass cloth hydrophobized with a solution of TFE telomers with amino groups can be used at temperatures up to 400°C without losing the quality of the coating. At higher temperatures (up to 700 - 800°C), it is advisable to use more heat-resistant materials (for example, silica glass fabrics with a softening temperature of ~ 1000°C).

**Keywords:** tetrafluoroethylene telomers; hydrophobization; aluminoborosilicate glass fabric; radiation synthesis; chemical activation.

### Введение

При изготовлении широко востребованных стеклополимерных композиционных материалов на основе стекловолокна в качестве связующих компонентов ис-

пользуются термопластичные и термореактивные полимеры, смолы и их композиции. При производстве не менее востребованных гидрофобных фторопластовых ленточек в качестве основы применяют

стеклоткань, а в качестве гидрофобизатора — суспензию порошков фторопласта 4Д или тефлона. Содержание фторопласта в таких тканях составляет ~ 60-80 масс. %. В ранее выполненных исследованиях [1, 2] предложен новый подход к изготовлению фторсодержащих гидрофобных алюмоборосиликатных и кремнеземных тканей. В качестве гидрофобизаторов использованы радиационно-синтезированные растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с общей формулой  $R_1(C_2F_4)_nR_2$  ( $R_1$  и  $R_2$  - фрагменты молекул растворителей, в которых проводился синтез,  $n$  - длина цепи). Содержание фторполимера в гидрофобном материале не превышает 5-10 масс.%. Для обеспечения лучшей связи теломеров со стеклотканью проводилась ее предварительная обработка от технического замасливателя и химическая активация методом кислотного травления. Влияние на качество создаваемого гидрофобного покрытия, кроме предварительной обработки стеклоткани, оказывают свойства теломеров ТФЭ (термостабильность, адгезия и др.), которые определяются, прежде всего, их длиной цепи, составом и химической активностью концевых групп. Ранее [1, 2] были использованы теломеры ТФЭ, синтезированные в ацетоне, этилацетате, хлористом бутиле, фторированных растворителях, не имеющие химически активных концевых групп  $R_1$  и  $R_2$ . В данной работе в качестве гидрофобизаторов использованы растворы теломеров ТФЭ с активными гидроксильными и аминогруппами и проведен сравнительный анализ различных способов предварительной обработки стеклоткани.

### Результаты и их обсуждение

Для радиационного синтеза теломеров ТФЭ были использованы тетрафторэтилен ( $C_2F_4$ , ТФЭ), ацетон ( $C_3H_6O$ ), бинарные растворители фреон113 ( $C_2F_3Cl_3$ ) + этанол и фреон113 + аммиак ( $NH_3$ ). Теломеры готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 100 мл) по-

мещали определенное количество растворителя или смесь растворителей, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали и подвергали облучению  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  на УНУ «Гамма-маток-100» при комнатной температуре. Исходная концентрация ТФЭ в растворах теломеров составляла  $\sim 0.5 \pm 0.01$  моль/л, концентрация этанола –  $0.08 \pm 0.01$  моль/л, аммиака –  $0.11 \pm 0.01$  моль/л. В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань размером 5x5 см. Все образцы были подвергнуты стандартной обработке: прогеты при 450-470°C для удаления технического замасливателя, отмыты водным раствором аммиака и высушены при 120°C. Помимо этого часть образцов была обработана водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 % в течение 20 мин и раствором соляной кислоты с концентрацией 10 % - 60, 120 и 240 мин. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом многократной пропитки, которая включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30-40 с), сушка при 40°C (40 мин) для удаления растворителя и прогрев при 150°C (20 мин). Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла  $\sim 3.0 - 4.0$  мас. %.

В результате химической активации ткани методом кислотного травления происходит формирование микрорельефа волокна и образование химически активных силанольных групп, улучшающих связь теломера с поверхностью. Для увеличения количества  $SiO(OH)_2$  групп проводилось длительное травление растворами соляной кислоты с различными концентрациями. В качестве исходных были взяты образцы, подвергнутые стандартной обработке от технического замасливателя при 450-470°C. В результате для проведения экспериментов были получены следующие образцы: № 1 – исходный обра-

зец, № 2 – 20 мин в 5 % растворе HCl, № 3 – 60 мин, № 4 – 120 мин, № 5 – 240 мин в 10 % растворе HCl.

Наличие силанольных групп на ткани, обработанной кислотой, подтверждено изучением ИК-спектров поглощения (рис. 1). В спектрах образцов № 2, 3, 5, помимо полос поглощения исходной стеклоткани в области  $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , появляется ряд новых полос (отмечены стрелками), интенсивность которых возрастает с увеличением времени травления образцов, что свидетельствует об увеличении концентрации  $\text{SiO}(\text{OH})_2$  групп в образце стеклоткани. Это позволяет надеяться, что увеличение количества активных силанольных групп окажет положительное влияние при создании гидрофобного покрытия на основе теломеров ТФЭ.

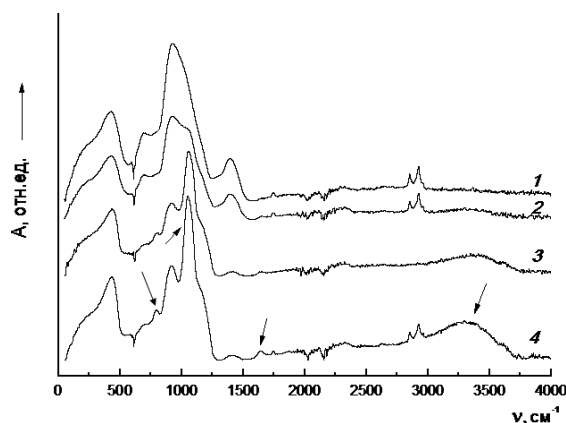


Рис. 1 ИК-спектры поглощения образцов стеклоткани № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3) и № 5 (4)

Fig. 1. IR absorption spectra of glass fabric sample nos. (1) 1, (2) 2, (3) 3, and (4) 5

Для гидрофобизации образцов исходной (№ 1) и активированной (№ 2-5) стеклоткани были использованы растворы теломеров ТФЭ. Концевые функциональные группы  $R_1$  и  $R_2$  не всегда являются химически активными, а при создании композиционных материалов желательно химическое присоединение молекул теломера к матрице. В данной работе для гидрофобизации стеклоткани, наряду с теломерами ТФЭ в ацетоне, применялись теломеры с активными гидроксильными и аминогруппами. Для получения таких теломеров в качестве растворителей использова-

ны смеси фреон113 + аммиак и фреон 113 + этанол, были получены теломеры с концевыми группами ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$ , Cl, H,  $\text{NH}_2$ ) и ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$ , Cl, OH,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) соответственно. Подробно кинетика процесса теломеризации в этих телогенах и свойства теломеров были изучены ранее [3]. В чистом фреоне образуются теломеры с длиной цепи порядка 100 звеньев, которые не пригодны для создания гидрофобных покрытий. В смеси растворителей этанол и аммиак выполняют роль дополнительных передатчиков цепи, образуются более низкомолекулярные теломеры, что позволило получить более качественные покрытия на различные материалы. О наличии OH и  $\text{NH}_2$  групп свидетельствуют результаты элементного анализа и изучение ИК-спектров поглощения. Длина цепи теломеров, полученных в смеси фреон 113 + этанол, составляла 10-20, а в смеси фреона с аммиаком – 25-30 звеньев ТФЭ. Теломеры в ацетоне по длине цепи сравнимы с теломерами с OH-группами. Длина цепи теломеров определяет их термостабильность. По результатам термогравиметрического анализа потеря массы теломеров ТФЭ в ацетоне и с гидроксильными группами начинается при  $\sim 150^\circ\text{C}$ , а теломеров с аминогруппами при  $210^\circ\text{C}$ . При температуре  $350^\circ\text{C}$  потеря массы теломеров с  $\text{NH}_2$  составляет всего 4 %, а теломеров в ацетоне и с OH группами – 20-22 %. Это важно при создании покрытий различных материалов, которые могут применяться при достаточно высоких температурах.

Все полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Для обработки ткани использованы растворы с концентрацией 3-4 мас.%. На первом этапе применены теломеры ТФЭ в ацетоне, которые ранее позволили получить гидрофобные покрытия на стекло- и полиэфирных тканях, пористых керамических и целлюлозосодержащих материалах [4-6]. Гидрофобность образцов оценивали по времени впитывания водяной капли, нанесенной на стеклоткань. Хорошую

гидрофобность имеют образцы, подвергнутые травлению 20 мин (№ 2) и 240 мин (№ 5). В образце № 2 количество силанольных групп минимально, а в № 5 – максимально, что может способствовать лучшей адгезии теломера. Образцы же, обработанные кислотой 60 (№ 3) и 120 мин (№ 4) неоднородны, хотя силанольных групп там больше, чем в № 2. Это может быть обусловлено тем, что при длительном травлении соляной кислотой происходит не только накопление активных силанольных групп, но и механическое разрушение целостности нитей стеклоткани, что было зафиксировано при изучении образцов под микроскопом. Повидимому, происходит конкуренция двух процессов. С одной стороны, накапливаются активные центры, а, с другой стороны, происходит механическое разрушение волокон. В образце № 5, вероятно, первый процесс все же преобладает. После трех пропиток все образцы гидрофобны, количество нанесенного теломера превышает 5 %, что достаточно для получения гидрофобного покрытия. Измеренные ИК-спектры поглощения образца гидрофобной стеклоткани (рис. 2) подтверждают наличие фторполимерного покрытия. В спектре, помимо полос поглощения стеклоткани, появляются полосы поглощения (отмечены стрелками), связанные с наличием покрытия из теломера. Наиболее интенсивные полосы регистрируются в области  $1152$  и  $1208\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\nu_{\text{C-F}}$  групп  $\text{CF}_2$ ). Кроме них в спектре наблюдается ряд полос поглощения групп  $\text{CF}_2$  в области  $500\text{--}750\text{ см}^{-1}$  и полоса в  $\sim 1720\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) концевой карбонильной группы ацетона.

Анализ этих результатов позволил сделать вывод о возможности применения теломеров ТФЭ в ацетоне для гидрофобизации химически активированной стеклоткани, но глубокое травление стеклоткани (120–240 мин), несмотря на накопление большого количества силанольных групп, нецелесообразно, поскольку приводит к снижению прочности стеклоткани.

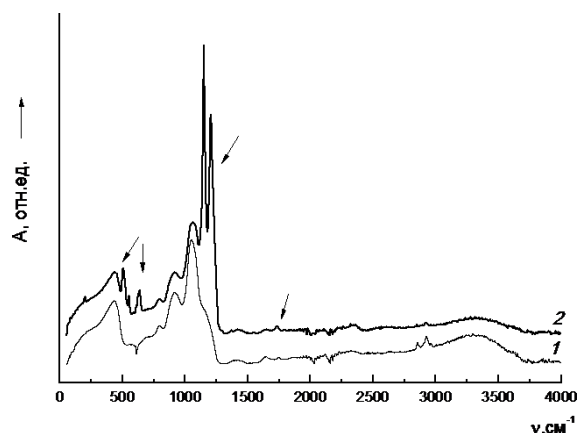


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходного образца № 5 (1) и обработанного раствором теломеров в ацетоне (2)

Fig. 2. IR absorption spectra of (1) the initial sample no. 5 and (2) a sample treated with a solution of telomers in acetone

На втором этапе было изучено влияние активных концевых групп теломера. При использовании теломеров с  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  группами опыты были проведены для исходных, прогретых при  $450\text{--}470^\circ\text{C}$ , образцов и подвергнутых травлению  $\sim 20$  мин в растворе соляной кислоты. Количество нанесенного теломера зависит от его состава (концевые группы, длина цепи). Максимальный привес за 2 пропитки наблюдается для образцов, обработанных теломерами ТФЭ/фреон 113 + аммиак (6.8 % и 9.8 %), привес образцов с  $\text{OH}$  группами составил  $\sim 5.3\%$ . Это связано, вероятно, с большой длиной цепи этих теломеров. После двух пропиток все образцы гидрофобны. Время впитывания капли превышает 60 мин.

Были измерены краевые углы смачивания (рис. 3).

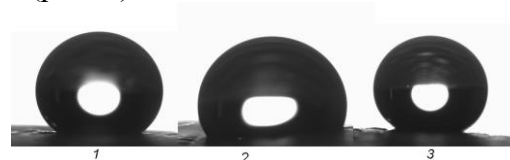


Рис. 3. Краевые углы смачивания образцов, обработанных теломерами ТФЭ в ацетоне (1), фреоне 113+ этанол (2), фреоне 113+ аммиак (3)

Fig. 3. Contact angles of the samples treated with TFE telomers in (1) acetone, (2) Freon 113 + ethanol, and (3) Freon 113 + ammonia

Получены следующие значения краевых углов:  $142.9^\circ$ ,  $137.8^\circ$  и  $113.7^\circ$  для те-

ломеров с  $\text{NH}_2$ , ацетоновыми и ОН группами. Образцы с теломерами с аминогруппами они близки к супергидрофобным. Минимальные краевые углы наблюдаются для покрытий из теломеров ТФЭ с ОН группами. Образцы, обработанные теломерами в ацетоне, занимают промежуточное положение. Следует отметить, что более высокие значения краевых углов смачивания для всех теломеров наблюдаются на образцах, подвергнутых кратковременному кислотному травлению.

### Заключение

Получена гидрофобная стеклоткань, содержащая 5-10% фторполимера, краевые углы смачивания водой достигают  $140^\circ$ . В качестве гидрофобизатора целесообразно теломеры ТФЭ, радиационно-синтезированные в ацетоне или смеси фреон 113+ аммиак, а в качестве основы - стеклоткань, термически обработанную и химически активированную соляной кислотой в течение 20 мин. Гидрофобная стеклоткань может применяться при температуре до  $400^\circ\text{C}$  без потери качества покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Государственного задания № АААА-А19-119041090087-4.

### Библиографические ссылки

1. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., и др. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена. *Доклады Академии наук* 2013; 449(1): 55-59.
2. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В. и др. Использование растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена для модифицирования стеклоткани. *Химическая технология* 2015; (6): 326-333.
3. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. Радиационный синтез теломеров

тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными концевыми гидроксильными и аминогруппами. *Химия высоких энергий* 2018; 52(1): 38-43.

4. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomers synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings* 2020; 39: 105485.
5. Горбачева Г.А., Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А. и др. Поверхностная модификация целлюлозосодержащих материалов растворами теломеров тетрафторэтилена. *Журнал прикладной химии* 2017; 90(8): 1104-1110.
6. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. Гидрофобизация пористых керамических материалов на основе кварцевых волокон растворами теломеров тетрафторэтилена. *Журнал прикладной химии* 2020; 93(2): 214-221.

### References

1. Aldoshin S.M., Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., et al. Development of Technological Foundations of Production of Glass/Polymer Composite Materials Using Tetrafluoroethylene Oligomers (Telomers) as Binders. *Dokl. Chem.* 2013; 449(1): 103-106.
2. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Barelko V.V., et al. Use of Solutions of Radiation-Synthesized Telomers of Tetrafluoroethylene to Modify Glass Fiber. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2016; 50(4): 518-524.
3. Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Ya. Radiation Synthesis of Tetrafluoroethylene Telomers with Functional Hydroxyl and Amino End Groups in Freon 113. *High Energy Chemistry* 2018; 52(1): 52-57.
4. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomers synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings* 2020; 139: 105485.
5. Gorbacheva G.A., Ivankin A.N., Sanaev V.G., Ageev A.K., et al. Surface Modification of Cellulose-Containing Materials with Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2017; 90(8): 1365-1371.
6. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Hydrophobization of Porous Ceramic Materials Based on Quartz Fibers with Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020; 93(2): 212-218.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С НЕРАСТВОРИМЫМИ ПРИМЕСЯМИ В УСЛОВИЯХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Ю.Н. Коваль<sup>1)</sup>, В.Ф. Мазанко<sup>1)</sup>, Д.С. Герцрикен<sup>1)</sup>,  
Д.В. Миронов<sup>2)</sup>, В.М. Миронов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com

<sup>2)</sup>Самарский государственный аграрный университет,  
ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский, Самарская обл., Россия, dvonorim@mail.ru

В настоящей работе проведено исследование взаимосвязи подвижности атомов, фазообразования в условиях низкотемпературных  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  превращений в сплавах Fe-Ni и создаваемых ими импульсных деформаций. Определены особенности взаимодействия и распределения проникающих атомов в диффузионной зоне.

**Ключевые слова:** диффузия; импульсная деформация; мартенситное превращение.

## FEATURES OF THE INTERACTION OF METALS WITH INSOLUBLE IMPURITIES IN THE CONDITIONS OF MARTENSITIC TRANSFORMATIONS

Yu.M. Koval<sup>1)</sup>, V.F. Mazanko<sup>1)</sup>, D.S. Gertsriken<sup>1)</sup>,  
D.V. Mironov<sup>2)</sup>, V.M. Mironov<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup>The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev-142, Ukraine, deciatinka@gmail.com

<sup>2)</sup>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  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  transformations in alloys of Fe-Ni and that they create the pulse deformations. These results indicate that the low-temperature effect of martensitic transformations and the plastic deformation caused by them on the materials under study is characterized by patterns inherent in other types of pulsed loading carried out at low temperatures. However, these patterns are significantly influenced by the phenomena accompanying martensitic transformations, which leads to a complication of the observed pattern of atomic migration and phase formation in metals and alloys at low temperatures.

**Keywords:** diffusion; impulse deformation; martensitic transformation.

### Введение

Как известно, при равновесных условиях отсутствует растворимость инертных газов в металлах и сплавах, и при изотермических отжигах атомы аргона, криптона и др., введенные в металл, например, обработкой в газовом разряде или облучением в реакторе, выходят за пределы материала или образуют газонаполненные поры. Однако, как было показано в [1], при импульсных видах нагрузки, в том числе при деформировании за счет объемного эффекта, который возникает во время

мартенситных преобразований со взрывной кинетикой, происходит проникновение атомов криптона  $^{85}\text{Kr}$  из предварительно насыщенного им металла в контактирующий с ним металл. То есть происходит частичный распад твердого раствора, который образовался в металле во время насыщения, перераспределение атомов вглубь насыщенного раствора, миграция атомов в контактирующий металл и образование в нем метастабильного твердого раствора замещения или извлечения. А также в зависимости от условий обра-



ботки (температура, время, и т. п.) возникают разного размера и количества поры, содержащие инертный газ. Аналогичным образом атомы металлов и легких элементов из покрытия на поверхности или с предварительно насыщенного поверхностного слоя, которые являются нерастворимыми при равновесных условиях, при действии импульсных нагрузок могут перемещаться вглубь любого исследуемого металла и образовывать твердые растворы различного типа [2, 3].

### Результаты и их обсуждение

Деформирование осуществляли путем использования значительного объемного эффекта при атермичных мартенситных превращениях (при охлаждении в жидком азоте) в гомогенном сплаве железа с 30% никеля (ГЦК модификация) при применении простейшей схемы обработки. Из сплава в ГЦК-фазе делали кубические образцы, а из железа – П-образные.

Кубические образцы с нанесенными или введенными в разряде слоями меченых атомов помещали в П-образные таким образом, чтобы был обеспечен контакт между слоями изотопа на поверхности ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{204}\text{Tl}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,) или в приповерхностном слое ( $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ) кубического образца и металлическими прослойками или фольгами из Fe или Fe-Ni, примыкающих с другой стороны, где также находятся радиоактивные и некоторые стабильные изотопы, до железных фольг, которые, в свою очередь, контактируют с параллельными внутренними поверхностями (рис. 1).

В целом, образцы, слои изотопов, прослойки или фольги были расположены в П-образном образце симметрично относительно кубического. Соединенные таким образом за скользящей посадкой образцы погружали в жидкий азот (преобразование происходит в кубическом образце). То есть ку-

бический образец был подвергнут действию преобразования и создаваемой им деформации, а П-образный и металлические прослойки – лишь деформации.

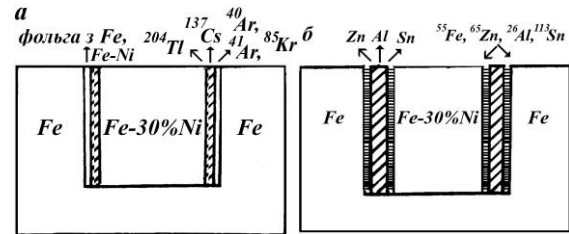


Рис. 1. Схематическое изображение расположения образцов с фольгами и нанесенными или насыщенными слоями (а), с прослойками и нанесенными слоями (б)

Fig. 1. Schematic representation of the arrangement of samples with foils and applied or saturated layers (a), with interlayers and applied layers (b)

В связи с тем, что температуры плавления прослоек (олово, цинк, алюминий, таллий, цезий) или десорбции инертных газов из насыщенных слоев железа и его сплава с никелем являются достаточно низкими, то использовали только прямое мартенситное преобразование (233 – 163 К). Поскольку коэффициенты линейного расширения железа и его сплава из 30% никеля близки, деформирование происходит в момент взрывного роста объема при атермическом преобразовании.

Рассмотрим проникновение инертных газов. Для подвергнутых действию лишь деформации железа и сплава  $\alpha\text{-Fe} - 30\% \text{ Ni}$  КД криптона составляют соответственно  $1.1 \cdot 10^{-11}$  и  $9.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ , для образца из сплава, подвергнутого  $\gamma \rightarrow \alpha$  преобразованию и импульсной деформации,  $D_M^{Kr} = 8.2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Такие же значения наблюдаются при миграции атомов  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{41}\text{Ar}$ . Проникновение атомов аргона при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении (рис. 2) приводит к его растворению. Параметр решетки железа, который содержит инертный газ, увеличивается до 0.28672 нм. Количество

инертного газа в приповерхностных слоях железа доходит до 0.085%.

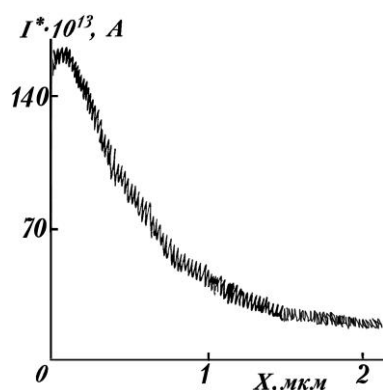


Рис. 2. Концентрационный профиль распределения аргона (ВИМС) в α-Fe-Ni при деформации  
Fig. 2. Concentration profile of argon distribution (VIMS) in α-Fe-Ni under deformation

В Fe-Ni-сплав в результате комбинированного воздействия она приближается к десятой доле процента ( $C = 0.095\%$ ).

Приблизительная оценка количества атомов, приходящихся на элементарную решетку твердого раствора металл-инертный газ, дает значение  $n_A < 2$ , то есть это растворение по типу замещения, как при других видах импульсной нагрузки [1].

Проникновение атомов стабильных цезия и таллия при комбинированном воздействии показывает изменение параметра решетки  $a$  на  $\sim 0.001$  нм. При действии только деформации возможное изменение  $a$  находится в пределах погрешности. При диффузии  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{204}\text{Tl}$  в железо и его сплав возникают концентрационные профили, но скоплений атомов этих металлов в диффузионной зоне или даже на поверхности нет. Следовательно, вследствие проникновения атомов происходит лишь их растворение. Значение КД цезия составляют  $4.3 \cdot 10^{-11}$  и  $7.9 \cdot 10^{-11}$   $\text{см}^2/\text{с}$  при действии деформации и комбинированного воздействия. Для таллия соответственно  $4.1 \cdot 10^{-11}$  и  $9.0 \cdot 10^{-11}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

Что касается взаимодействия с железом олова, цинка и алюминия, то они

растворяются в железе в значительном количестве. Железо же в них практически не растворяется. Однако применение деформации ударным сжатием приводит к появлению растворимости. Тот же эффект, как обнаружили данные исследования, имеет место также при деформации в условиях мартенситных превращений при температурах  $T < 0^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 3, железо в олове растворяется подобно растворимому при равновесных условиях олову в железе и не образует интерметаллических фаз. При действии только деформации количество растворенного вещества уменьшается на 20-30%. Следует заметить, что в растворах сохраняется симметрия исходных материалов. КД Fe у Sn при деформации составляет  $2.0 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . КД Fe и Sn в α-Fe-Ni составляет  $2.1 \cdot 10^{-9}$  и  $1.8 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$  при деформации и  $3.5 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$  при комбинированном воздействии.

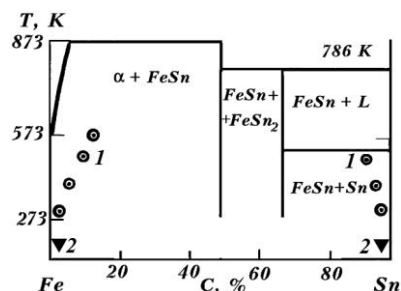


Рис. 3. Диаграмма состояния, на которую нанесены концентрации растворенных в железе атомов Sn и Fe в олове: 1 – удар ( $20 \text{ с}^{-1}$ ), 2 – действие  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\dot{\epsilon}$

Fig. 3. State diagram, which shows the concentrations of Sn and Fe atoms dissolved in iron in tin: 1-impact ( $20 \text{ s}^{-1}$ ), 2-action  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\dot{\epsilon}$

Та же закономерность наблюдается на других исследованных металлах.

При деформации  $D_M^{Fe \rightarrow Al} = 3.4 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$   
 $D_M^{Al \rightarrow Fe} = 9.1 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $D_M^{Al \rightarrow Fe-Ni1} = 7.9 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . При комбинированном действии  $D_M^{Al \rightarrow Fe-Ni1} = 1.5 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . При деформации  $D_M^{Fe \rightarrow Zn} = 1.5 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $D_M^{Zn \rightarrow Fe} = 2.5 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $D_M^{Zn \rightarrow Fe-Ni} = 2.5 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

см<sup>2</sup>/с. При комбинированном действии  
 $D_M^{Zn \rightarrow Fe-Ni} = 4.1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

### Заключение

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  $\alpha$ -железа после  $\gamma \rightarrow \alpha$  мартенситного превращения. *Термообработка и физика материалов* 1987; (12): 36–40.

2. Герцрикен Д.С. и др. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. Киев: РИО ИМФ НАНУ, 2001. 444 с.
3. Штеренберг А.М., Мазанко В.Ф., Герцрикен Д.С., и др. Влияние тлеющих и дуговых разрядов на диффузионные процессы. Самара: Самар. гос.техн. ун-т, 2018. 379 с.

### References

1. Korablev V.A., Kabes A.I., Nakornееva T.D. Raspreделение atomov khroma v tverdom rastvore na osnove  $\alpha$ -zheleza posle  $\gamma \rightarrow \alpha$  martensitnogo prevrashcheniya. *Termoobrabotka i fizika materialov* 1987; (12): 36-40. (In Russian).
2. Gertsriken D.S. et al. Mass transfer in metals at low temperatures under external influences. Kiev: RIO IMF NANU, 2001. 444 p.
3. Shterenberg A.M., Mazanko V.F., Gertsriken D.S., et al. Influence of glow and arc discharges on diffusion processes. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 2018. 379 p.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИПЕРЛЕГИРОВАННОГО СЕЛЕНОМ КРЕМНИЯ, ФОРМИРУЕМОГО ПОСТИМПЛАТАЦИОННЫМ НАНОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Ф.Ф. Комаров<sup>1), 2)</sup>, Г.Д. Ивлев<sup>3)</sup>, И.Н. Пархоменко<sup>3)</sup>,  
Л.А. Власукова<sup>3)</sup>, М.А. Моховиков<sup>1)</sup>, Ю. Жук<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarovf@bsu.by

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия, komarovf@bsu.by

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, ivlev@bsu.by, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by

<sup>4)</sup>Университет М. Кюри-Склодовской, ул. Марии Кюри-Склодовской 5, 20-031 Люблин, Польша, jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

Гиперлегированные селеном слои кремния ( $\text{Si:Se}_{\text{гл}}$ ) с концентрацией халькогена на 4 порядка выше предела равновесной растворимости, полученные ионной имплантацией Se с последующей импульсной лазерной обработкой (ИЛО) на  $\lambda = 694$  нм, проявляют существенное поглощение излучения в видимом и ИК диапазоне. Проведено сравнение спектральных зависимостей коэффициента поглощения излучения видимой и ИК-области в образцах  $\text{Si:Se}_{\text{гл}}$  при ряде значений плотности энергии ( $W$ ) ИЛО 0.55-2.5 Дж/см<sup>2</sup> в наносекундным импульсе излучения рубинового лазера. Методом *in-situ* получены данные о динамике лазерно-индуцированных фазовых превращений. Установлено, что поглощение увеличивается при низких плотностях энергии, однако полное восстановление кристаллической структуры Si происходит при  $W \geq 1$  Дж/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** кремний; имплантация селена; лазерная обработка; наносекундное облучение; легирование; примесная подзона; оптические свойства.

## OPTICAL PROPERTIES OF SELENIUM-HYPERDOPED SILICON SYNTHESISED BY NANOSECOND LASER ANNEALING

Fadei Komarov<sup>1), 2)</sup>, Gennadii Ivlev<sup>3)</sup>, Irina Parkhomenko<sup>3)</sup>, Liudmila Vlasukova<sup>3)</sup>,  
Maxim Makhavikou<sup>1)</sup>, Jerzy Żuk<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovf@bsu.by

<sup>2)</sup>National University of Science and Technology «MISiS», 4 Lenin Ave., 119049 Moscow, Russia, komarovf@bsu.by

<sup>3)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, ivlev@bsu.by, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by

<sup>4)</sup>Maria Curie-Skłodowska University, 5 Plac Marii Curie-Skłodowskiej Str., 20-031 Lublin, Poland, jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

Silicon layers hyperdoped with selenium to concentrations of four orders of magnitude higher than the equilibrium solubility limit of this impurity, have been obtained by Se ion implantation followed by pulsed laser annealing (PLA) using ruby laser  $\lambda = 694$  nm. The effect of pulse energy densities  $W = 0.55 \dots 2.5$  J/cm<sup>2</sup> on transmission and reflectance in visible and IR spectral range has been investigated. Laser-induced phase transformation has been analysed by *in-situ* optical diagnostic. Selenium-hyperdoped layers exhibit significant absorption (~50%) in IR spectral range already at low  $W$ . However, the restoration of crystal structure of the implanted layers occurs only after the laser annealing at  $W \geq 1$  J/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** silicon; hyperdoping; selenium implantation; laser annealing; nanosecond radiation; doping; impurity subband; optical properties.

## Введение

Кремний, являясь основным материалом микроэлектроники, значительно реже используется в оптоэлектронике, т.к. является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.12$  эВ. С такой  $E_g$  кремниевые солнечные батареи пропускают ИК часть солнечного спектра в полосе (1.1-3.0 мкм), что составляет около 30% общего потока солнечной энергии [1]. Также отметим, что кремниевые фотодетекторы нечувствительны к трем основным полосам оптоволоконных телекоммуникационных систем S (1460-1530) нм, C (1530-1565) нм и L (1565-1625) нм [2]. В этой связи ведется активный поиск недорогих и эффективных ИК-фотодетекторов, совместимых с кремниевой КМОП-технологией. Установлено, что наибольший коэффициент поглощения света в ИК-диапазоне ( $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup>) наблюдается у монокристаллического Si, пересыщенного атомами халькогенов (S, Se, Te) [3].

Равновесная растворимость халькогенов в Si составляет  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При такой степени легирования в запрещенной зоне кремния создаются глубокие уровни. При превышении равновесной растворимости на 4-5 порядков примесные уровни сливаются в подзону. Становится возможным поглощение фотонов через электронные переходы «валентная зона – примесная подзона» и «примесная подзона – зона проводимости» [4]. Чтобы получить такое пересыщение, легирование кремния халькогенами проводят методом ионной имплантации с последующей импульсной обработкой фемто-, пико- или наносекундным лазерным излучением [3, 5] или флэш-отжигом [6].

Цель данной работы заключается в оптической диагностике *in situ* происходящих под действием наносекундных импульсов излучения рубинового лазера процессов модификации кремния с высоким содержанием имплантированной примеси селена и в исследовании оптических свойств формируемых этим методом

гиперлегируемых слоев Si:Se<sub>гл</sub> на монокристаллической основе полупроводника.

## Эксперимент

Образцы, вырезанные из пластин Si p-типа с удельным сопротивлением  $\rho = 10$  Ом·см с термически выращенным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 60 нм, имплантировались ионами Se<sup>+</sup> при комнатной температуре в полиэнергетическом режиме. Энергия и флюенс ионов на первом и втором этапах имплантации составляли соответственно 220 кэВ и  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и 100 кэВ,  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Такой выбор энергий и флюенсов ионов, смоделированный теоретически, обеспечивает более однородный по глубине концентрационный профиль примеси. Тонкий слой SiO<sub>2</sub> создавался с целью предотвращения возможной потери внедренной примеси

ИЛО образцов SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> проводилась при ряде значений плотности энергии  $W = 0.55$ -2.5 Дж/см<sup>2</sup> в наносекундном (75 нс) импульсе излучения рубинового лазера ( $\lambda = 694$  нм). Оптическая схема лазерной установки, на которой выполнен ряд предшествующих работ (см., например, [7]), обеспечивала однородное распределение энергии лазерного импульса по зоне ИЛО размером 4×4 мм<sup>2</sup>; отклонение в распределении плотности энергии относительно средней по зоне ИЛО величины  $W$ , варьируемой калиброванными фильтрами из стекла НС, не превышало  $\pm 5\%$ .

Оптическая диагностика *in situ* лазерно-индуцированных процессов в тестируемых образцах проводилась путем детектирования фотоприемником (фотодиод ФД-256) зеркально отраженного от области ИЛО потока зондирующего излучения (ЗИ), испускаемого полупроводниковым лазером в непрерывном режиме генерации на длине волны 537 нм. Мощность направленного в центральную область зоны ИЛО пучка ЗИ диаметром  $\sim 1$  мм (угол падения на образец 40°) была менее 10 мВт. Выходной сигнал фотоприемника – датчика ЗИ подавался на вход цифрового осциллографа В-424.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения излучения в исследуемых слоях кремния  $A(\lambda)$  рассчитывались по коэффициентам пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$  [ $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$ ], измеренным в диапазоне 190 – 2400 нм на спектрометре Lambda 1050 WB.

### Результаты и их обсуждение

В условиях ИЛО поверхности монокристалла (с-Si без пленки SiO<sub>2</sub>) развитое лазерно-индуцированное плавление с-Si, то есть фазовый переход полупроводник → жидкий металл (l-Si), достигается при достаточном превышении  $W$  над энергетическим порогом плавления  $W_m$  (~1 Дж/см<sup>2</sup>) [7]. При наибольшей в эксперименте величине  $W = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> лазерный импульс (рис. 1, осц. 1) инициирует фазовые переходы с-Si ↔ l-Si, длительность которых измеряется временем  $\tau_m$  повышенного коэффициента отражения ЗИ ( $R_{\max}$ ) от зоны ИЛО (осц. 2) и составляет 0.3 мкс. На начальной стадии плавления величина  $R(t)$  скачкообразно возрастает до максимального значения (за время <20 нс), определяемого комплексным показателем преломления расплава, затем, на заключительной стадии эпитаксиального процесса,  $R$  спадает за 60 нс и далее относительно медленно уменьшается по мере остывания нагретой области. Расчетная глубина проплавления образца  $d_m$  в этой ситуации составляет ~0.8 мкм.

В таком же режиме ИЛО системы SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> наблюдаемая зависимость  $R(t)$  (осц. 3) значительно отличается от соответствующей ИЛО с-Si (осц. 2) меньшими начальным и максимальным  $R$  ЗИ, почти четырехкратным (т. е. более значительным) и длительным (более 100 нс), возрастанием  $R$  относительно исходного значения и почти трехкратно большей длительностью лазерно-индуцированных фазовых превращений (0.8 мкс против 0.3 мкс), приводящих в эпитаксиальном процессе к образованию гиперлегированного Se слоя кремния при большей глубине проплавления подложки.

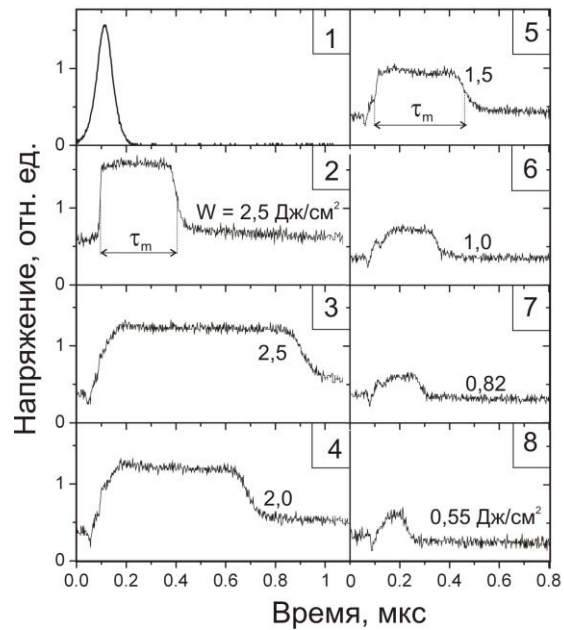


Рис. 1. Осциллограммы лазерного импульса (1), воздействующего на образцы кремния и тонкопленочной системы SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup>, и сигналов датчика ЗИ, отраженного от облучаемой лазером зоны Si (2) и SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (3 – 8) при разных значениях  $W$   
Fig. 1. Oscillograms of laser pulse (1) effected on silicon and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> samples and signals from detector of probing radiation reflected from laser-irradiated Si area (2) and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (3-8) at different values of  $W$

Последовательное уменьшение задаваемого значения  $W$  приводит к сокращению  $\tau_m$  до 0.6 мкс (2 Дж/см<sup>2</sup>, осц.4), 0.4 (1.5 Дж/см<sup>2</sup>, осц.5) и 0.35 мкс (1 Дж/см<sup>2</sup>, осц.6). Последнее значение  $\tau_m$  приближается к соответствующей длительности фазовых переходов, происходящих в условиях ИЛО с-Si (осц.2) при значительно большей (в 2.5 раза) плотности энергии облучения образца. Понижение  $W$  до 0.8 и 0.55 Дж/см<sup>2</sup> приводит к сокращению длительности фазовых переходов до 0.2 и 0.1 мкс, соответственно (осц.7 и 8), и их локализации в имплантированном слое ( $d_m < d_a$ ). При последовательном уменьшении плотности энергии от двух до 0,55 Дж/см<sup>2</sup> наблюдается снижение достигаемой в процессе плавления Si под слоем SiO<sub>2</sub> максимальной отражательной способности зоны ИЛО (т. е.  $R_{\max}$ ).

При заданном флюенсе ионов Se<sup>+</sup> ( $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) приповерхностная область кремния толщиной около 0.2 мкм [8] переходит в аморфное состояние (a-



Si). Коэффициент теплопроводности а-Si на порядок величины меньше [9], чем у с-Si. Кроме того, температура плавления а-Si на ~200 К ниже в сравнении с с-Si [10,11]. Эти факторы приводят к снижению пороговой плотности энергии  $W_m$  примерно в 2 раза и увеличению толщины расплавленного слоя [10, 12]. Наличие на образце тонкого/наноразмерного слоя SiO<sub>2</sub> также может понижать величину  $W_m$  из-за меньшего коэффициента отражения лазерного излучения от системы пленка/подложка. Минимальная в эксперименте величина  $W = 0.55 \text{ Дж/см}^2$  была на 10-15% выше энергетического порога плавления а-Si под слоем SiO<sub>2</sub>.

Пониженная температура плавления а-Si обуславливает при достаточно высокой скорости нагрева, реализуемой в условиях ИЛО, образование метастабильной (значительно переохлажденной) жидкой фазы, в которой возможно зарождение поликристалла. На стадии предплавления в аморфной фазе также вероятно возникновение промежуточных метастабильных состояний. Оба фактора могут приводить (рис. 1) к немонотонному (осц. 6 и 7) и более длительному в сравнении с ситуацией плавления с-Si (осц. 1) возрастанию отражательной способности образца и к начальному отрицательному скачку  $R$ , наблюдаемому во всех режимах ИЛО SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (осц. 3 – 8) на начальной стадии действия лазерного излучения

На рис. 2 представлены характерные спектры пропускания, отражения и поглощения исследуемых образцов. ИЛО имплантированных слоев кремния приводила к снижению  $R(\lambda)$  (на 4–10%) и к более резкому уменьшению  $T(\lambda)$  (на 30–40%) в ИК области спектра. Следовательно, ИЛО приводит к резкому возрастанию поглощения в ИК области (рис. 2, b), причем существенной зависимости поглощения от  $W$  ИЛО не наблюдается.

Для исходного образца SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup>, а также для образцов после ИЛО при  $W = 0.55$  и  $0.8 \text{ Дж/см}^2$  в спектрах  $R(\lambda)$  проявляются интерференционные максимумы и

минимумы, обусловленные наличием тонкого аморфного сильнолегированного слоя Si. При  $W \geq 1 \text{ Дж/см}^2$  в спектрах отражения проявляется узкая полоса при 370 нм, свидетельствующая о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния.

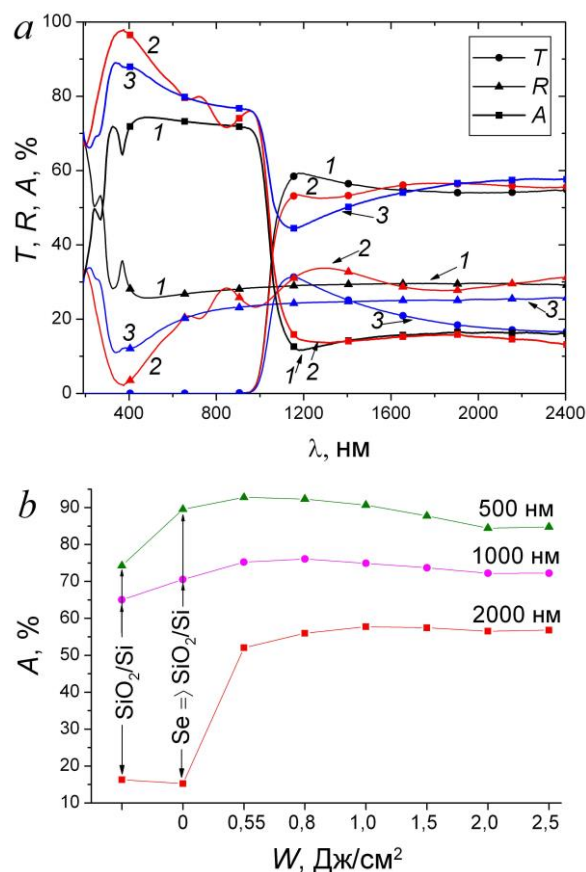


Рис. 2. Спектры пропускания, отражения и поглощения SiO<sub>2</sub>/Si (1) и SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> до (2) и после ИЛО при  $W=2.5 \text{ Дж/см}^2$  (3) (a) и зависимости величины поглощения от  $W$  в различных спектральных диапазонах (b)

Fig. 2. Transmittance, reflectance and absorption spectra of SiO<sub>2</sub>/Si (1) and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> before (2) and after pulsed laser annealing at  $W=2.5 \text{ J/cm}^2$  (3) (a) and dependence of absorption at different spectral ranges on the laser pulse energy density  $W$  (b)

Отметим более существенное (на 15–50%) уменьшение в видимой области после ИЛО. Наименьшая величина  $R(\lambda)$  в видимой области регистрируется для образцов, облученных при небольших  $W$  (0.55 и  $0.8 \text{ Дж/см}^2$ ), то есть, наибольшим поглощением в видимой области обладает образец после ИЛО при малых  $W$ .

## Заключение

Методом полиэнергетической ионной имплантации селена с последующей ИЛО удалось увеличить поглощение кремния в видимом (на 20%) и в ИК диапазоне (на 40 %). С превышением порога плавления  $W_m$  дальнейшее увеличение плотности энергии ИЛО приводит к незначительному изменению ИК-поглощения (в пределах 5 %) в модифицированном (гиперлегированном селеном) слое кремния.

## Библиографические ссылки

1. Luque A., Marti A., Stanley C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nature Photon.* 2012; 6: 146-152.
2. Carey J.E., Crouch C.H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Opt. Lett.* 2005; 30(14): 1773-1775.
3. Umez U., Warrender J.M., Charnvanichborikarn S., Kohno A., Williams J.S., Tabbal M. et al. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens. *J. Appl. Phys.* 2013; 113: 213501.
4. Schibli E., Milnes A.G. Deep impurities in silicon. *Mater. Sci. Eng.* 1967; 2(4): 173-180.
5. Komarov F.F., Nechaev N.S., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Parkhomenko I.N., Wendler E. et al. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing. *Vacuum.* 2020; 178: 109434.
6. Berencén Y., Prucnal S., Liu F., Skorupa I., Hübner R., Rebohle L. et al. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector. *Sci. Rep.* 2017; 7:43688.
7. Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. Оптико-пирометрическая диагностика состояния кремния при наноимпульсном лазерном облучении. *Журнал технической физики*, 2012; 82(6): 69-72.
8. Комаров Ф.Ф., Новиков А.Н., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. Минск: Университетское; 1990. 320 с.
9. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. Москва: Энергоатомиздат; 1985. 246 с.
10. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: Технопринт; 2001. 394 с.
11. Thompson M.O., Galvin J.G., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 52(26): 2360-2364.
12. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Москва: Наука; 1982. 208 с.

## References

1. Luque A., Marti A., Stanley C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nature Photon.* 2012; 6: 146-152.
2. Carey J.E., Crouch C.H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Opt. Lett.* 2005; 30(14): 1773-1775.
3. Umez U., Warrender J.M., Charnvanichborikarn S., Kohno A., Williams J.S., Tabbal M. et al. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens. *J. Appl. Phys.* 2013; 113: 213501.
4. Schibli E., Milnes A.G. Deep impurities in silicon. *Mater. Sci. Eng.* 1967; 2(4): 173-180.
5. Komarov F.F., Nechaev N.S., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Parkhomenko I.N., Wendler E. et al. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing. *Vacuum.* 2020; 178: 109434.
6. Berencén Y., Prucnal S., Liu F., Skorupa I., Hübner R., Rebohle L. et al. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector. *Sci. Rep.* 2017; 7:43688.
7. Ivlev G.D., Gatskevich E.I. Optical-pyrometric diagnostics of the state of silicon during nanopulsed laser irradiation. *Tech. Phys.* 2012; 57: 803-806.
8. Komarov F.F., Novikov A.N., Solov'ev V.S., Shiryayev S.Yu. Defekty struktury v ion-no-implantirovannom kremnii [Structural defects in ion-implanted silicon]. Minsk: Uni-versitetskoe; 1990. 320 p. (In Russian).
9. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M. Prostranstvennyye raspredeleniya energii, vydelennoy v kaskade atomnykh stolknoveniy v tverdykh telakh [Spatial distributions of energy released in a cascade of atomic collisions in solids]. Moscow: Energoatomizdat; 1985. 246 p. (In Russian).
10. Komarov F.F., Komarov A.F. Fizicheskie processy pri ionnoj implantacii v tverdye tela [Physical processes during ion implantation into solids] Minsk: Tehnoprnt; 2001. 394 p. (In Russian).
11. Thompson M.O., Galvin J.G., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 52(26): 2360-2364.
12. Dvurechenskij A.V., Kachurin G.A., Nidaev E.V., Smirnov L.S. Impul'snyy otzhig poluprovodnikovyyh materialov [Pulsed annealing of semiconductor materials]. Moscow: Nauka; 1982. 208 p. (In Russian).

## ВЛИЯНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕННОГО

Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова

*Воронежский государственный университет,*

*Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия,*

*optichka@yandex.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, grevtseva\_ig@inbox.ru, tamara@ukt.net*

В работе установлены спектрально-люминесцентные проявления взаимодействия наностержней золота длиной порядка 40 нм с молекулами органического красителя Индоцианина зеленого. Показано наличие нескольких процессов, обеспечивающих тушение люминесценции красителя вблизи металла и ее разгорание при наличии оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности золотых наностержней толщиной порядка 15-20 нм. Тушение вблизи металлической наночастицы является следствием переноса электронного возбуждения от молекулы красителя в металл. Усиление люминесценции при наращивании диэлектрической оболочки обеспечивается за счет двух основных механизмов: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG вследствие взаимодействия красителя с молекулами СТАВ и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор (эффект Парселла).

**Ключевые слова:** люминесценция; Индоцианин зеленый; золотые наностержни; эффект Парселла.

## INFLUENCE OF GOLD NANORODES ON LUMINESCENT PROPERTIES OF INDOCIANINE GREEN DYE MOLECULES

T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova

*Voronezh State University, 1 University Sq., 394018 Voronezh, Russia,*

*optichka@yandex.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, grevtseva\_ig@inbox.ru, tamara@ukt.net,*

The spectral-luminescent manifestations of the interaction of gold nanorods with a length of about 40 nm with molecules of Indocyanine green organic dye were found in the work. The presence of several processes has been shown that ensure the dye luminescence quenching near the metal and increase in the luminescence intensity in the presence of a  $\text{SiO}_2$  shell on the surface of gold nanorods with a thickness of about 15-20 nm. Quenching near a metal nanoparticle is a consequence of the transfer of electronic excitation from the dye molecule to metal. The enhancement of luminescence during the growth of the dielectric shell is provided by two main mechanisms. They are blocking of non-radiative processes, caused by steric transformations of the ICG polymethine chain due to the dye interaction with cetyltrimethylammonium bromide molecules and enhancement in the field of a metal nanoparticle acting as a resonator (Purcell effect).

**Keywords:** luminescence; Indocyanine green; gold nanorods; Purcell effect.

### Введение

Разработка устойчивых multifunctional комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов *in vivo*, в настоящее время является актуальной проблемой для диагностики онкологических заболеваний [1]. Одним из перспективных материалов в области современной медицины являются комплексы на основе красителя индоцианина зеленого (ICG), поглощение и люминесценция которых лежат в ближней ИК области (780-

910 нм), совпадающей с терапевтическим окном прозрачности биотканей [2]. Основными проблемами его использования являются сравнительно невысокий квантовый выход его ИК люминесценции (~0.14), заметное фотообесцвечивание, выход триплетов (~0.25).

Одним из вариантов улучшения люминесцентных характеристик красителя может быть его сопряжение с наночастицами металлов. Действие металлических наночастиц на свойства красителя может быть очень разнообразным: возможно из-

менение типа и вероятности самоассоциации красителя, тушение флуоресценции красителя, например, за счет резонансного безызлучательного переноса энергии, так ее разгорание. В последнем случае, наряду с эффектом Парселла [3], демонстрирующим влияние плазмонной наночастицы (нанорезонатора) на вероятность спонтанной эмиссии молекулы, находящейся в условиях плазмон-экситонного взаимодействия, вероятно также уменьшение числа степеней свободы и достижения жесткости молекулярного каркаса молекулы при ее адсорбции на поверхности плазмонной наночастицы. При этом крайне важной и актуальной задачей является управление фотопроцессами в молекулах красителя ICG, обеспечивающими оптимальные ИК люминесцентные свойства. Данная работа посвящена решению **актуальной** проблемы установления спектральных закономерностей процесса сенсibilизации/десенсibilизации люминесценции Индоцианина зеленого в присутствии наночастиц золота.

### Материалы и методы исследования

Объектом исследования были смеси красителя ICG с наностержнями золота без оболочки (Au NRs) и с оболочкой  $\text{SiO}_2$  (Au NRs/ $\text{SiO}_2$ ). Наночастицы золота цилиндрической геометрии (наностержни, нанопалочки, NRs), полученными в рамках коллоидного синтеза в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромида (СТАВ). Процедура получения золотых цилиндров Au является многостадийной и заключается в последовательном приготовлении и смешивании затравочного и ростового растворов. В качестве затравочного раствора используют раствор сферических НЧ Au (3 нм), полученного в результате химического восстановления  $\text{HAuCl}_4$  (7 мкл, 0.36 М) раствором  $\text{NaBH}_4$  (1.0 мл, 5ММ) в присутствии СТАВ (20 мл, 0.02 мМ). Ростовый раствор получали в результате смешивания  $\text{HAuCl}_4$  (28 мкл, 0.36 М), СТАВ (50 мл, 0.1 мМ) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

(5 мл, 0.05 мМ). Добавление, в ростовой раствор 60 мкл  $\text{AgNO}_3$  (0.02 М) позволяет получать золотые наночастицы с отношением длины к диаметру цилиндра Au от  $35 \div 9$  нм (рис. 1) с пиком продольного плазмонного резонанса от 820-850 нм (рис. 2), что обеспечивает спектральное перекрытие со спектром люминесценции мономера ICG (820 нм). Размеры наночастиц Au определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Libra 120, CarlZeiss, Германия).

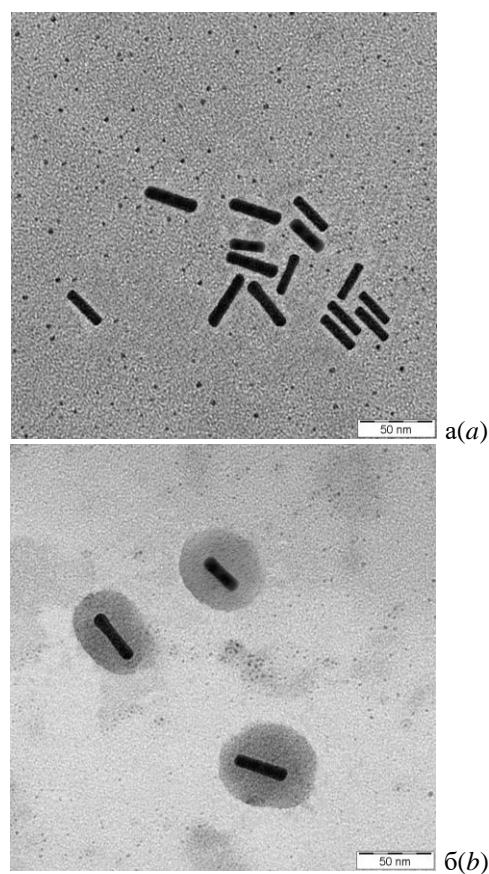


Рис. 1. ПЭМ изображения Au NRs (a) и Au NRs/ $\text{SiO}_2$  (b)

Fig. 1. TEM images Au NRs (a); Au NRs/ $\text{SiO}_2$  (b)

Полученные коллоидные растворы наночастиц Au очищали от продуктов реакции путем многократного центрифугирования и повторного диспергирования осадка в дистиллированной воде.

Наращивание оболочки из диоксида кремния обеспечивали стандартной методикой с использованием (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (3-MPTMS) в качестве источника оксида

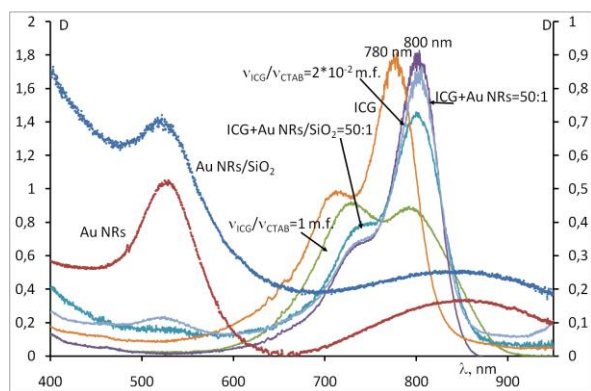


Рис. 2. Спектры экстинкции исследуемых образцов  
Fig. 2. Extinction spectra of the studied samples

кремния, толщину оболочки увеличивали с использованием метасиликата натрия. На рис. 1б представлено ПЭМ-изображение структур Au NRs/SiO<sub>2</sub>, толщина оболочки порядка 20-30 нм.

Смеси молекул органического красителя с наностержнями Au получали путем внесения водного раствора ICG (10<sup>-5</sup> моль/л) в коллоидный раствор наночастиц (НЧ) в соотношении [n(Кр)]:[n(НЧ)] 1000:1, 500:1, 100:1, 50:1.

Для образования мицелл СТАВ В растворяли воде в концентрации 5·10<sup>-2</sup> моль/л и подогревали до температуры 40°C. Инкапсуляцию ICG осуществляли введением водного раствора красителя в раствор СТАВ в соотношении 2·10<sup>-2</sup> м.д. (моль красителя/моль СТАВ) при температуре 30°C, что в дальнейшем служило образцом сравнения для смесей с наностержнями Au.

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методов. Спектры стационарного поглощения и люминесценции приготовленных образцов исследовались с помощью спектрофотометра USB2000+ (Ocean Optics, USA). Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-836 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 нм с мощностью 300 мВт. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

## Результаты и их обсуждение

### Спектр поглощения водного раствора

красителя в концентрации 10<sup>-5</sup> моль/л (рис. 2) представляет собой кривую с максимумом в области 780 нм, который соответствует поглощению мономера ICG и с особенностью в области 700 нм, которая соответствует колебательной структуре π→π перехода мономера. В спектре люминесценции при возбуждении 660 нм наблюдается пик с максимумом 820 нм, соответствующий свечению мономера красителя (рис. 3).

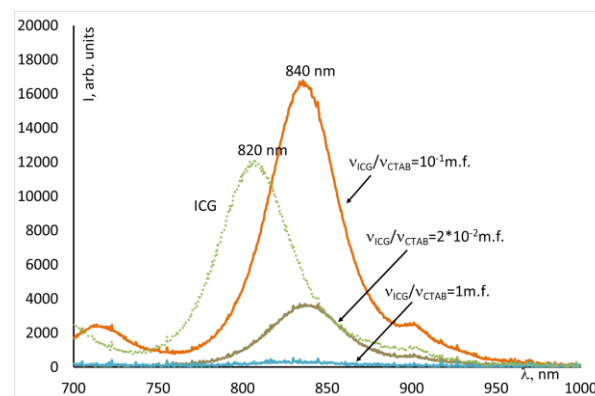


Рис. 3. Спектры люминесценции ICG в СТАВ мицеллах, λ<sub>возб.</sub>=660 нм  
Fig. 3. ICG luminescence spectra in STAB micelles, λ<sub>exc</sub> = 660 nm

Хорошо известно, что СТАВ, используемый для получения Au NRs, может формировать мицеллы и влиять на спектральные и структурные свойства красителей [4], поэтому были исследованы спектральные свойства красителя в присутствии СТАВ. При добавлении в раствор СТАВ мицелл спектры поглощения существенно трансформируются. Максимум сдвигается в длинноволновую область к 800 нм, что обусловлено электростатическим взаимодействием катионных СТАВ мицелл с хромоформными группами красителя. При малой концентрации СТАВ в растворе наблюдается снижение плотности поглощения в области 800 нм, соответствующей поглощению мономера и увеличивается оптическая плотность в области поглощения димера. Т.е. в таких концентрациях СТАВ способствует димеризации красителя, что отражается в спектрах люминесценции как резкое падение интенсивности свечения. С повышением



концентрации спектр поглощения снова имеет максимальную оптическую плотность в области поглощения мономера, а интенсивность свечения увеличивается в 4 раза, что обусловлено блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ.

При смешивании водного раствора красителя с раствором Au NRs, плазмонный пик которых расположен в области свечения мономера ICG (рис. 4), спектры поглощения имели максимум в области 800 нм, соответствующий поглощению мономеров красителя и сдвиг относительно положения пика в водном растворе аналогичный образцам в СТАВ мицеллах. При этом в спектрах люминесценции наблюдали тушение свечения с увеличением концентрации Au NRs в растворе. Такая картина характерна для металлических наночастиц и молекул красителей и обусловлена процессами переноса электронного возбуждения (перенос заряда, перенос электрона) от молекулы красителя в металлическую наночастицу.

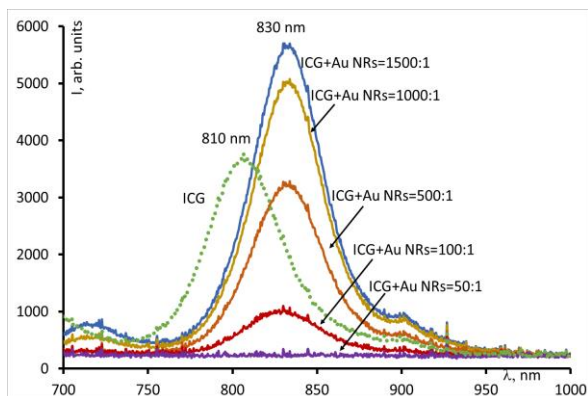


Рис. 4. Спектры люминесценции ICG в смесях с Au NRs,  $\lambda_{\text{возб.}}=660$  нм

Fig. 4. ICG luminescence spectra in mixtures with Au NRs,  $\lambda_{\text{exc.}}=660$  nm

Наращивание оболочки из оксида кремния на Au NRs приводит к увеличению расстояния между наночастицей и молекулой красителя. Для смесей таких наночастиц с молекулами ICG в различном молярном соотношении в спектрах поглощения наблюдается пик, соответ-

ствующий поглощению мономера красителя (рис. 2). А в спектрах люминесценции наблюдается рост интенсивности свечения с увеличением концентрации наночастиц в смеси (рис. 5).

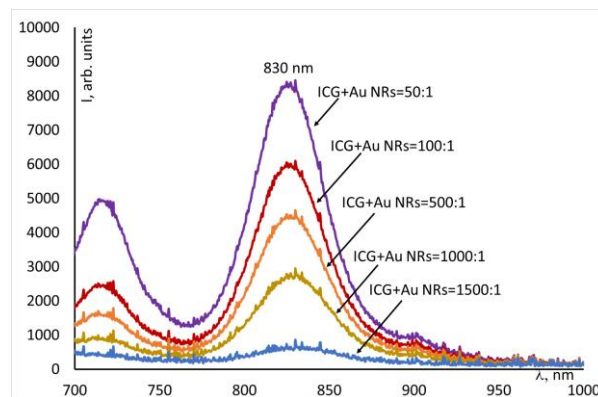


Рис. 5. Спектры люминесценции ICG в смесях с Au NRs/SiO<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{возб.}}=660$  нм

Fig. 5. ICG luminescence spectra in mixtures with Au NRs/SiO<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{exc.}}=660$  nm

Возможны два механизма такого увеличения интенсивности свечения: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор.

## Заключение

В работе выполнен анализ влияния наностержней золота длиной порядка 15-20 нм и плазмонным пиком 830 нм, полученных с использованием координатора роста цетилтриметиламмония бромид, на спектральные свойства молекул органического красителя Индоцианина зеленого. Выделены следующие основные закономерности:

- показано влияние СТАВ на спектральные свойства ICG. Обнаружен сдвиг полос поглощения и люминесценции красителя в условиях инкапсуляции на 20 нм, обусловленный электростатическим взаимодействием катионных СТАВ мицелл с хромоформными группами красителя, и увеличение интенсивности люминесценции, которое обусловлено блокированием



безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ;

- сопряжение молекул ICG с наностержнями золота приводит к тушению люминесценции в полосе мономера красителя, которое можно объяснить переносом электронного возбуждения (перенос заряда или перенос электрона) от красителя в металл.

- наращивание оболочки из диоксида кремния на наночастицы Au в смесях с молекулами красителя приводит к увеличению интенсивности свечения последнего за счет двух основных механизмов: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ

и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор.

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3411.2021.1.2.

### Библиографические ссылки/ References

1. Zhao J., Chen J., Ma Sh., et al. Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2018; 8(3): 320-338.
2. Philip R., Penzkofer A., Bäiumler W., Szeimies R.M., Abels C. Absorption and fluorescence spectroscopic investigation of indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 96: 137-148.
3. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.* 1946; 69: 681.
4. Kirchherr A.-K., Briel A., Mader K. Stabilization of Indocyanine Green by Encapsulation within Micellar Systems. *Molecular pharmaceutics* 2009; 6(2): 480-491.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ НА ЭРОЗИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНОВОГО СПЛАВА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Е.А. Крутилина<sup>1)</sup>, Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, Н.Н. Руденик<sup>1)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2)</sup>

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

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, soldatenko@tut.by

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь

Изучен процесс эрозии поверхностных слоев заэвтектических силуминовых сплавов с содержанием кремния 20 и 44 ат. % под воздействием разного количества импульсов КПП. Установлено, что эрозия протекает в жидкофазном состоянии. Ее основными механизмами являются гидродинамическое течение расплава с его вытеснением за края образца давлением КПП и испарение элементов с расплавленной поверхности. Количество массы, удаленной с поверхности образца силуминового сплава с 20 ат. % кремния, больше такового при содержании кремния 44 ат. %.

**Ключевые слова:** заэвтектический силуминовый сплав; компрессионные плазменные потоки; эрозия.

## INFLUENCE OF SILICON CONTENT ON SURFACE LAYERS EROSION OF HYPREUTECTIC SILUMINE ALLOY AT PULSED PLASMA TREATMENT

E.A. Krutisilina<sup>1)</sup>, N.N. Cherenda<sup>1)</sup>, N.N. Rudenik<sup>1)</sup>, A.M. Kuzmitsky<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, soldatenko@tut.by

<sup>2)</sup>Institute of Heat and Mass Transfer. A.V. Luikov National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

The process of erosion of surface layers of hypereutectic silumin alloys with a silicon content of 20 and 44 at. % under the influence of a different number of CPF pulses has been studied. It was found that erosion proceeds in a liquid phase state. Its main mechanisms are the hydrodynamic flow of the melt with its displacement beyond the edges of the sample by the CPF pressure and the evaporation of elements from the molten surface. The amount of mass removed from the surface of a sample of a silumin alloy with 20 at. % silicon is greater than that with a silicon content of 44 at. %.

**Keywords:** hypereutectic silumin alloy; compression plasma flows; erosion.

### Введение

В контексте современного развития науки и техники все более востребованными становятся материалы, обладающие комплексом высоких эксплуатационных характеристик и высокой технологичностью в процессе производства. Здесь особое место занимают заэвтектические сплавы системы Al-Si. Такой состав обеспечивает повышенную твердость сплава, низкий линейный коэффициент температурного расширения и, как следствие, особую перспективность для использования в машиностроении и приборострое-

нии.

В последнее время активно ведется поиск метода диспергирования структуры заэвтектических силуминовых сплавов, т. к. крупные включения кремния обуславливают высокие внутренние напряжения в структуре, приводящие к снижению эксплуатационных характеристик изделий. Обработка силуминовых сплавов высокоэнергетическими потоками плазмы и заряженных частиц, как показали предварительные выполненные исследования [1, 2], позволяет путем многократного плавления сформировать поверхностный слой,

имеющий субмикро- или наноразмерную структуру, а также при необходимости равномерно легировать модифицированный слой различного рода элементами.

Однако взаимодействие импульсных потоков энергии с материалом сопровождается эрозией их поверхностных слоев [3].

Цель данной работы состоит в изучении зависимости процесса эрозии поверхностного слоя заэвтектических силуминовых сплавов от содержания кремния (20 и 44 ат.%) под действием компрессионных плазменных потоков, а также в определении основных механизмов эрозии.

### Объект и методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовались образцы заэвтектического силуминового сплава с содержанием кремния 44 ат.% (Al-44 Si) и 20 ат.% (Al – 20 Si). Все образцы подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Плазменный поток формировался в остаточной атмосфере азота (при давлении 400 Па). Напряжение на накопительной системе конденсаторов составляло 4,0 кВ, расстояние между поверхностью образца и электродами в компрессоре – 8 см. Обработка проводилась 1, 3, 5 и 7 последовательными импульсами с интервалом 10 с, длительность каждого из которых составляла 100 мкс. В работе исследовалось влияние количества импульсов на процессы эрозии поверхности.

Исследуемые образцы заэвтектического силуминового сплава до и после обработки компрессионными плазменными потоками взвешивались на аналитических весах Radwag с точностью измерения массы  $\pm 0.05$  мг.

Особенности морфологии поверхности образцов после плазменного воздействия анализировались с использованием оптического микроскопа МИ-1.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость массы, удаленной с единицы площади поверхности образцов заэвтектического силуминового сплава, от количества импульсов воздействия. В обоих случаях количество массы, удаленной с единицы площади поверхности, увеличивается с ростом числа импульсов. Однако можно заметить, что для силуминового сплава с содержанием кремния 20 ат.% унос массы больше по сравнению с таковым для силуминового сплава с содержанием кремния 44 ат.%.

Согласно результатам исследования методом оптической микроскопии, морфология поверхности после воздействия КПП существенно изменяется (рис. 2). Она становится более однородной, наблюдается формирование волнообразного рельефа (рис. 2в, г), что свидетельствует о полном плавлении поверхностного слоя образцов и связано с действием сил поверхностного натяжения в расплаве. Таким образом, можно заключить, что в процессе плазменного воздействия реализуются механизмы эрозии поверхности, связанные с жидкофазными процессами, к числу которых относится гидродинамическое течение расплава и его последующее вытеснение за края образца давлением КПП. Подобные механизмы были отмечены авторами [4].

Как отмечалось ранее, для силумина с концентрацией кремния 20 ат.% разность начальной и конечной массы будет возрастать с увеличением количества импульсов намного быстрее и заметнее, чем для Al-44Si.

Можно предположить, причина этого заключается в следующем. Так как температура плавления алюминия ниже таковой кремния ( $T_{пл}(Al)=660$  °C,  $T_{пл}(Si)=1415$  °C [5]), а плавление эвтектики Al-Si происходит при еще более низкой температуре (577 °C), больший унос массы обусловлен меньшим содержанием кремния (20 ат.%) и, как следствие, формированием более однородного расплава алюминия большего объема.

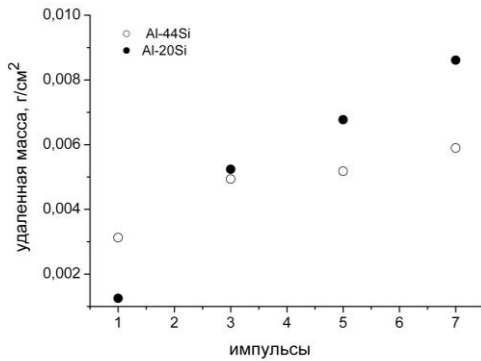


Рис. 1. Зависимость массы, удаленной с единицы площади поверхности силуминового сплава в результате его облучения разным количеством импульсов КПП

Fig.1. Dependence of the mass removed from a surface unit of a silumin alloy as a result of its irradiation with a different number of CPF pulses

Можно предположить, что в таком случае будет интенсивнее протекать процесс испарения с поверхности расплава. Так, с учетом формулы для скорости испарения материала в вакууме в зависимости от давления насыщенных паров материала при данной температуре [4] и того, что давление насыщенных паров алюминия выше такового для кремния при приблизительно одинаковой температуре расплава (при температуре 1440°C давление насыщенных паров алюминия составляет  $10^2$  Па, для кремния давление насыщенных паров составляет 10 Па при температуре 1454°C [5]). Таким образом, для кремния точка насыщения, т.е. соответствие внешнего давления давлению насыщенных паров наступает раньше (по времени) по сравнению с алюминием. В этом случае процесс испарения кремния характеризуется динамическим равновесием с процессом конденсации.

В то же время точка насыщения для алюминия достигается позже и процесс его испарения идет более интенсивно. Этим и объясняется более интенсивный унос вещества, вследствие испарения, в образцах заэвтектических силуминов с большим содержанием кремния.

Помимо механизма испарения, связанного с непосредственным атомарным испарением, необходимо учитывать механизм удаления массы за счет гидродина-

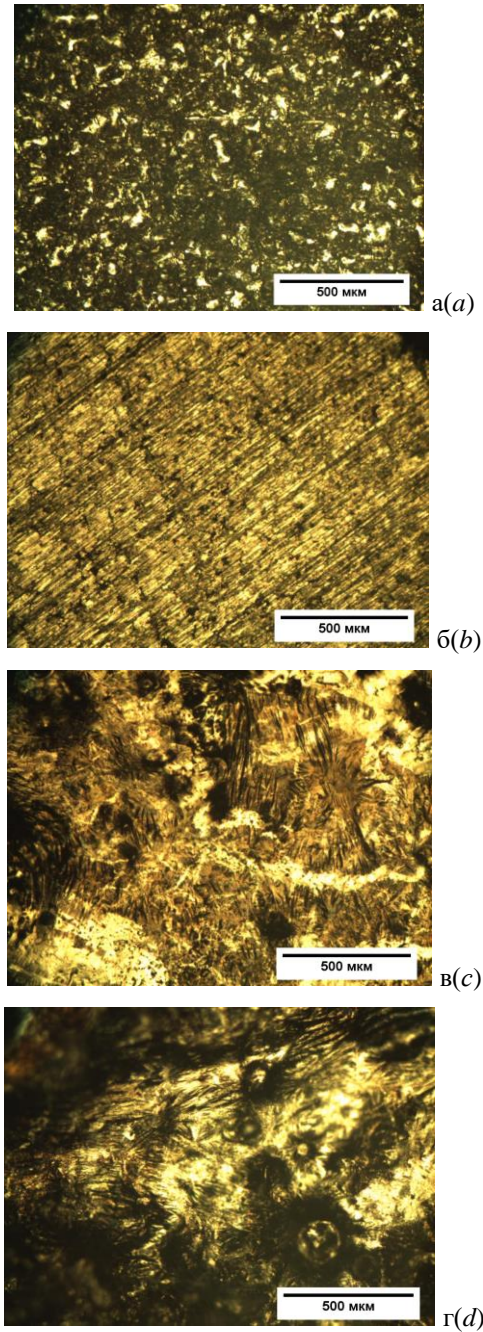


Рис. 2. Поверхность заэвтектических силуминовых сплавов Al-20Si (а, в) и Al-44Si (б, г) в исходном состоянии (а, б) и после воздействия 5 импульсами КПП (в, г),  $\times 100$

Fig. 2. The surface of the hypereutectic silumin alloys Al-20Si (a, c) and Al-44Si (b, d) in the initial state (a, b) and after influence of 5 pulses of CPF (c, d),  $\times 100$

мического разлета поверхностного слоя, находящегося в жидкой фазе. Формируемый в результате воздействия КПП расплавленный слой Al-20Si, по-видимому, характеризуется меньшей вязкостью ввиду более однородного переплавления по-

верхностного слоя заэвтектического силуминового сплава вследствие меньшего содержания кремния, что должно способствовать более легкому гидродинамическому движению расплава. Помимо этого, на движение расплава силуминового сплава будет оказывать влияние присутствие нерасплавленных включений первичного кремния, которые в сплаве Al-44Si имеют более крупный размер. Следовательно, гидродинамическое течение такого расплава будет затруднено по сравнению с расплавом состава Al-20Si. Также следует подчеркнуть, что поверхностное натяжение жидкого алюминия будет иметь меньшее значение, чем для жидкого кремния при одной и той же температуре ( $\sigma(\text{Al})=725$  мН/м при  $1600^\circ\text{C}$ ,  $\sigma(\text{Si})=750$  мН/м при  $1550^\circ\text{C}$  [5]), поэтому, расплав алюминия легче будет вытесняться за края образца.

### Заключение

Таким образом, было установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП) приводит к эрозии поверхностных слоев Al-20Si и Al-44Si, которая протекает преимущественно в жидкофазном состоянии. Возможными механизмами эрозии являются гидродинамическое течение расплава с последующим его вытеснением за края образцов давлением КПП, а также поверхностное испарение элементов сплава. Большее количество удаленной массы в случае воздействия КПП на Al-20Si обусловлено большим содержанием в сплаве алюминия, который является более легкоплавким по сравнению с кремнием и характеризуется меньшим поверхностным натяжением расплава, что способствует более легкому его выталкиванию за границы образца.

### Библиографические ссылки

1. Шиманский В.И., Евдокимовс А., Углов В.В., Черенда Н.Н., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. и др. Модификация структуры заэвтектиче-

- ского силуминового сплава Al-44Si при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Физ. и химия обраб. матер.* 2021; (1): 40-50.
2. Черенда Н.Н., Бирик Н.В., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Модифицирование поверхностного слоя эвтектического силумина компрессионными плазменными потоками. *Физ. и химия обраб. матер.* 2012; (3): 37-42.
3. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.
4. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Эрозия материалов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Перспективные материалы* 2014; (11): 5-14.
5. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976. 1008 с.

### References

1. Shimanskiy V.I., Evdokimovs A., Uglov V.V., Cherenda N.N., Astashinskiy V.M., Kuz'mitskiy A.M. i dr. Modifikatsiya struktury zaevtekticheskogo siluminovogo splava Al-44Si pri vozdeystvii kompressionnykh plazmennyykh potokov. [Modification of the structure of the hyper-eutectic silumin alloy Al-44Si under the action of compression plasma flows]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2021; (1): 40-50. (In Russian).
2. Cherenda N.N., Bibik N.V., Uglov V.V., Astashinskiy V.M., Kuz'mitskiy A.M. Modifikatsirovanie poverkhnostnogo sloya evtekticheskogo silumina kompressionnymi plazmennymi potokami. [Modification of the surface layer of eutectic silumin by compression plasma flows]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2012; (3): 37-42. (In Russian).
3. Bleykher G.A., Krivobokov V.P. Eroziya poverkhnosti tverdogo tela pod deystviem moshchnyykh puchkov zaryazhennykh chastits. Novosibirsk: Nauka, 2014. 248 s. (In Russian).
4. Cherenda N.N., Laskovnev A.P., Basalay A.V., Uglov V.V., Astashinskiy V.M., Kuz'mitskiy A.M. Eroziya materialov pri vozdeystvii kompressionnykh plazmennyykh potokov. [Erosion of materials under the influence of compression plasma flows]. *Perpektivnye materialy* 2014; (11): 5-14. (In Russian).
5. Tablitsy fizicheskikh velichin. Spravochnik. Pod red. akad. I.K. Kikoina. M., Atomizdat, 1976. 1008 p. (In Russian)

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ОБРАБОТКИ И ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

В.Ф. Мазанко<sup>1)</sup>, Д.С. Герцрикен<sup>1)</sup>, Н.В. Зайцева<sup>1)</sup>, С.Е. Богданов<sup>1)</sup>,  
Д.В. Миронов<sup>2)</sup>, В.М. Миронов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com

<sup>2)</sup>Самарский государственный аграрный университет,  
ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский, Самарская обл., Россия, dvonorim@mail.ru

С помощью методов, основанных на использовании радиоактивных изотопов, изучено влияние пластической деформации на диффузию в ряде металлов и их механические свойства. Показано, что с ростом скорости пластической деформации происходит увеличение подвижности атомов и уменьшение различий в значениях коэффициентов диффузии собственных и примесных атомов в различных металлах. Обнаружена взаимосвязь между скоростными зависимостями диффузионных и механических характеристик.

**Ключевые слова:** миграция; диффузия; механические свойства, скоростная пластическая деформация.

## THE INFLUENCE OF THE STRAIN RATE ON THE DEFORMATION FEATURES IN VARIOUS TYPES OF PROCESSING AND THE MOBILITY OF ATOMS IN METALS AND ALLOYS

V.F. Mazanko<sup>1)</sup>, D.S. Gertsriken<sup>1)</sup>, N.V. Zaitseva<sup>1)</sup>, S.E. Bohdanov<sup>1)</sup>,  
D.V. Mironov<sup>2)</sup>, V.M. Mironov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev-142, Ukraine, deciatinka@gmail.com

<sup>2)</sup>Samara State Agrarian University,  
2 Uchebnaya Str., 446442 Ust-Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru

The effect of plastic deformation on diffusion in a number of metals and their mechanical properties was studied. It is shown that with an increase in the rate of plastic deformation, an increase in the mobility of atoms and a decrease in the differences in the diffusion coefficients of own and impurity atoms in various metals. A relationship was found between the velocity dependences of diffusion and mechanical characteristics.

**Keywords:** migration; diffusion; mechanical properties; high-speed plastic deformation.

### Введение

Известно, что подвижность атомов в импульсно деформированных металлах существенно зависит от скорости пластической деформации,  $\text{с}^{-1}$ . Более того, как показано в работе [1], какую бы форму не имела скоростная зависимость само- и гетеродиффузии: прямолинейную, с экстремумом или с точкой перегиба, зависимость механических свойств описывается аналогичной функцией. Следовательно, наблюдается корреляция между их зависимостями от скорости деформации.

### Результаты и их обсуждение

Особенности миграции атомов в импульсно деформируемых металлах (ОЦК - Fe, Mo, Nb, W; ГПУ - Co, Zn, Ti; ГЦК - Ni, Cu, Al, ГЦТ - Sn) изучали методами, основанными на применении радиоактивных индикаторов ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ).

Для деформирования металлов в широком интервале скоростей деформации ( $\dot{\epsilon}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) применяли различное оборудование: установку для диффузионной сварки ( $1 \cdot 10^{-2}$  -  $0.1 \text{ с}^{-1}$ ); прокатный стан ДУО 170



( $1 \cdot 10^{-3} \sim 20 \text{ с}^{-1}$ ); установку для ударной сварки в вакууме УСВ ( $0.5 \sim 300 \text{ с}^{-1}$ ), позволяющую осуществлять импульсное нагружение с помощью удара по образцу свободно падающим или разгоняемым грузом; специально сконструированное устройство для ударного нагружения металлов ( $10^2 \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$ ), импульсное воздействие, в котором осуществляется деформация горизонтально летящим снарядом; установку МИУ-23, принцип нагружения в которой заключается в соударении внутреннего образца с разгоняемым в импульсном электромагнитном поле внешним образцом ( $5 \cdot 10^2$  до  $5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ); сварочный комплекс, осуществляющий сварку за счет энергии взрыва ( $10^5 \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ ).

Как показали проведенные эксперименты (рис. 1), увеличение скорости деформации приводит к уменьшению разности кривых напряжение-деформация, полученных при различных обработках, и при  $\dot{\epsilon} \geq 1 \text{ с}^{-1}$  они становятся практически одинаковыми. Аналогичным образом, начиная примерно с таких значений  $\dot{\epsilon}$ , коэффициенты массопереноса (диффузии) при различных способах нагрузки укладываются на прямолинейную зависимость (в логарифмических координатах) КД от скорости деформации (рис. 2а) и при одинаковых значениях  $\dot{\epsilon}$  также одинаковыми становятся величины  $D_M$  при прокатке и ударном сжатии.

Следует заметить, эта закономерность (перекрывания интервалов значений  $Q_{ef}$  для различных способов обработки) имеет место и для энергии активации даже при значительно меньших скоростях деформации (рис. 2б).

Рис. 3 и табл. 1, 2 иллюстрируют влияние скорости деформации на уменьшение различий в подвижности атомов в металлах и твердых растворах различного типа. Причем этот эффект наблюдается при разных температурах, начиная от комнатной. Более того, постепенно уменьшается и почти исчезает разница между КД при проникновении в железо и медь или алю-

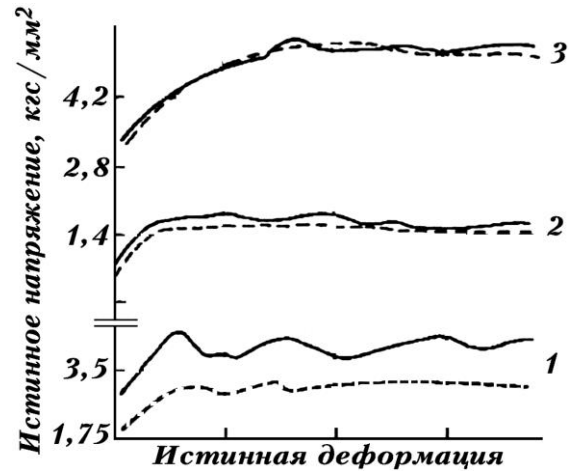


Рис. 1. Кривые напряжение-деформация, полученные при различных обработках (сплошная кривая – растяжение, штриховая – кручение) с  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (1),  $4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (2),  $2.5 \text{ с}^{-1}$  (3)

Fig. 1. Stress-strain curves obtained during various treatments (solid curve – tension, dashed curve – torsion) with  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (1),  $4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (2),  $2.5 \text{ с}^{-1}$  (3)

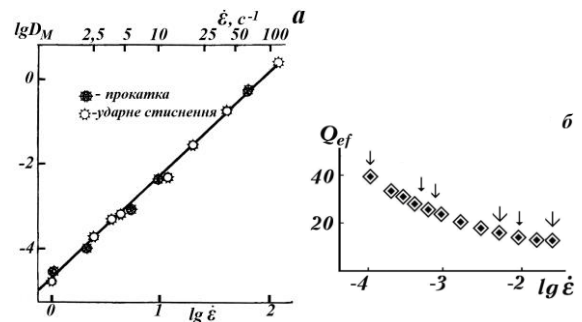


Рис. 2. Зависимость коэффициентов самодиффузии железа (а) и энергии активации (б) от скорости деформирования разными способами

Fig. 2. Dependence of the iron self-diffusion coefficients (a) and activation energy (b) on the deformation rate in various ways

миний и вольфрам. Однако даже при  $10^6 \text{ с}^{-1}$  есть заметная разница в подвижности собственных и примесных атомов в твердых растворах внедрения.

Таким образом, с увеличением скорости деформации имеет место сближение механических свойств при различных обработках и эффект нивелирования природы диффузанта и деформированного материала.

## Заклучение

Анализ результатов показывает, какую бы форму не имела скоростная зависимость са-

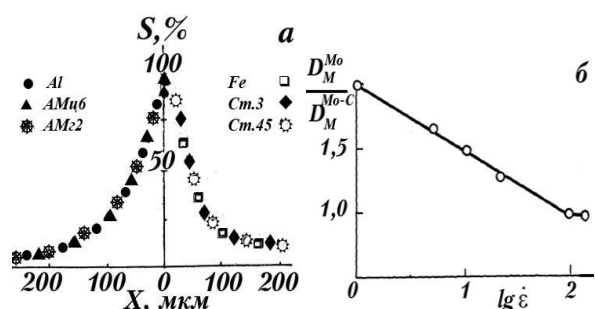


Рис. 3. Совпадение распределения атомов  $^{55}\text{Fe}$  в объеме сваренных при  $\dot{\epsilon} \cdot 5 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  железа и его сплавов и алюминия и его сплавов (а) и сближение КД углерода  $^{14}\text{C}$  в молибдене и твердом растворе внедрения С в Мо с ростом  $\dot{\epsilon}$  (б)

Fig. 3. The coincidence of the distribution of  $^{55}\text{Fe}$  atoms in the volume of iron and its alloys and aluminum and its alloys welded at  $\dot{\epsilon} \cdot 5 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  (а) and the convergence of the CD of carbon  $^{14}\text{C}$  in molybdenum and the solid solution of the introduction of C in Mo with the growth  $\dot{\epsilon}$  (б)

Таблица 1. Влияние скорости пластической деформации на проникновение атомов  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{85}\text{Kr}$  в железо и твердый раствор аргона в железе при 300 К ( $D_M, \text{см}^2/\text{с}$ )

Table 1. Effect of the rate of plastic deformation on the penetration of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{85}\text{Kr}$  atoms into iron and a solid solution of argon in iron at 300 K ( $D_M, \text{см}^2/\text{с}$ )

$\dot{\epsilon}, \text{с}^{-1}$	Железо		Железо-аргон	
	$^{55}\text{Fe}$	$^{85}\text{Kr}$	$^{55}\text{Fe}$	$^{85}\text{Kr}$
0.2	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$3.1 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$\sim 1 \cdot 10^{-11}$
50	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
$4 \cdot 10^2$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^3$	15.5	3.5	10.0	2.0
$4 \cdot 10^5$	10.1	2.6	7.1	1.5
$10^6$	28.0	7.5	20.0	6.6

Таблица 2. Отношение подвижности атомов элементов, образующих твердые растворы замещения, в различных металлах в условиях высокоскоростной деформации

Table 2. The ratio of the mobility of the atoms of elements forming solid solutions of substitution in various metals under conditions of high-speed deformation

T, K	*Me	$\sim \dot{\epsilon}, \text{с}^{-1}$	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$
293	$^{63}\text{Ni}$	$D_M^{\text{Fe}} / D_M^{\text{Cu}}$	6.7	3.6	1.6	0.85	1	1	1
373	$^{63}\text{Ni}$	$D_M^{\text{Co}} / D_M^{\text{Sn}}$	49	21	8	1.8	1	1	1
573	$^{55}\text{Fe}$	$D_M^{\text{Zn}} / D_M^{\text{Nb}}$	10000	4200	650	14	10	4.5	1.4
823	$^{55}\text{Fe}$	$D_M^{\text{Al}} / D_M^{\text{W}}$	29210	9850	1005	155	65	17	2

мо- и гетеродиффузии: прямолинейную, с экстремумом или с точкой перегиба, зависимость механических свойств от скорости описывается аналогичной функцией. Следовательно, можно сделать следующие выводы: с ростом скорости пластической деформации происходит не только увеличение подвижности атомов, но и уменьшение различий в значениях коэффициентов диффузии в различных металлах; прослеживается взаимосвязь между скоростными зависимостями диффузионных и механических характеристик.

### Библиографические ссылки

1. Мазанко В.Ф., Миронов Д.В., Герцрикен Д.С. и др. Диффузионные процессы при скоростном деформировании металлов в импульсном электромагнитном поле. *Металлофиз. и новейш. технол.* 2007; 28(2): 173-192.
2. Арсениук В.В., Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф. и др. Влияние дефектов кристаллической структуры на подвижность атомов в металлах при ударном сжатии. *Металлофиз. и новейш. технол.* 2001; 23(9): 2203-2212.
3. Миронов Д.В., Миронов В.М., Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф. Массоперенос в металлах при действии магнитных полей и импульсных деформаций. Самара: РИЦ СГСХА, 2011. 276 с.

### References

1. Mazanko V.F., Mironov D.V., Gertsriken D.S. i dr. Diffusion processes in the high-speed deformation of metals in a pulsed electromagnetic field // *Metallofiz. i noveysh. tekhnol.* 2007; 28(2): 173-192. (In Russian).
2. Arsenyuk V.V., Gertsriken D.S., Mazanko V.F. i dr. Effect of crystal structure defects on the mobility of atoms in metals under shock compression. *Metallofiz. i noveysh. tekhnol.* 2001; 23(9): 2203-2212. (In Russian).
3. Mironov D.V., Mironov V.M., Gertsriken D.S., Mazanko V.F. Mass transfer in metals under the action of magnetic fields and pulsed deformations. Samara: RITs SGSKhA, 2011. 276 p. (In Russian).

## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА РЗНТ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Н. Мартышов<sup>1)</sup>, К.А. Савин<sup>1), 2)</sup>, П.А. Форш<sup>1)</sup>, Д.В. Амасев<sup>3)</sup>, А.Р. Тамеев<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские Горы 1/2, 119991 Москва, Россия,  
mmartyshov@mail.ru, savinkonstantin93@gmail.com, phorsh@mail.ru

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 119333 Москва, Россия

<sup>3)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, amoslegkie@gmail.com

<sup>4)</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, a.tameev@gmail.com

Композитные материалы на основе органического полимера и неорганических наночастиц становятся перспективными материалами для изготовления на их основе эффективных солнечных элементов. В данной работе представлены результаты исследования проводимости и фотопроводимости композитов на основе полимера поли-3-гексилтиофена (РЗНТ), содержащих относительно небольшую концентрацию (до 17% по объему) наночастиц кремния (nc-Si). Показано, что, изменяя концентрацию nc-Si, можно существенным образом менять проводимость и фотопроводимость материала. Предложена модель, позволяющая описать электрические и фотоэлектрические свойства РЗНТ, модифицированного nc-Si. В модели предполагается гауссово распределение плотности электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Влияние nc-Si главным образом сказывается на параметрах гауссова распределения плотности электронных состояний и положении уровня Ферми. Полученные результаты открывают перспективы использования данного композитного материала в оптоэлектронных приборах и солнечных фотопреобразователях.

**Ключевые слова:** композитные материалы; наночастицы кремния; солнечные элементы; полимеры; РЗНТ; проводимость.

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON P3HT POLYMER AND SILICON NANOPARTICLES FOR SOLAR CELLS

Mikhail Martyshov<sup>1)</sup>, Konstantin Savin<sup>1), 2)</sup>, Pavel Forsh<sup>1)</sup>, Dmitriy Amasev<sup>3)</sup>, Aleksey Tameev<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,  
mmartyshov@mail.ru, savinkonstantin93@gmail.com, phorsh@mail.ru

<sup>2)</sup>P.N. Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia

<sup>3)</sup>Prokhorov General Physics Institute,  
38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, amoslegkie@gmail.com

<sup>4)</sup>The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,  
31 Leninsky Ave., 119071 Moscow, Russia, a.tameev@gmail.com

Composite materials based on organic polymer and inorganic nanoparticles are becoming promising materials for the manufacture of efficient solar cells on their basis. This paper presents the results of the study of the conductivity and photoconductivity of composites based on poly-3-hexylthiophene (P3HT) polymer containing a relatively low concentration (up to 17% by volume) of silicon nanoparticles (nc-Si). Silicon nanoparticles nc-Si used to create composites were obtained by laser ablation. Laser ablation, being a rather complicated and expensive technology, seems to be preferable for fundamental research, since it allows one to obtain nc-Si without the formation of an oxide layer on them and without the inclusions of chemical elements present in the reagents used for etching. The sizes of the introduced nanoparticles varied from 10 to 110 nm, with the majority of nanoparticles having sizes of 20-60 nm.

It is shown in this work that by changing the nc-Si concentration, one can significantly change the conductivity and photoconductivity of the material. It should be noted that the conductivity of the material nonmonotonically depends on the concentration of the introduced nc-Si particles. A model is proposed that allows one to describe the electrical and photoelectric properties of P3HT modified with nc-Si. The model assumes a Gaussian distribution of the density of electronic states, along which the hopping transport of charge carriers occurs. The influence of nc-Si

mainly affects the parameters of the Gaussian distribution of the density of electronic states and the position of the Fermi level. The presented model of charge carrier transport in the investigated composite can be valid not only for P3HT, but also for a wide range of organic semiconductors containing nanocrystalline inclusions. The results obtained open up prospects for the use of this composite material in optoelectronic devices and solar photoconverters.

**Keywords:** composite materials; silicon nanoparticles; solar cells; polymers; P3HT; conductivity.

## Введение

В настоящее время в связи с постепенным истощением углеводородных ресурсов, а также экологическими проблемами, всё актуальней становится вопрос об использовании альтернативных источников энергии. Один из самых эффективных источников возобновляемой экологически чистой энергии - Солнце. Поэтому крайне важно научиться использовать солнечную энергию с наибольшей эффективностью. Главной задачей наземной солнечной энергетики является уменьшение стоимости солнечных элементов. Для решения этой задачи в последние годы используют дешевые органические материалы, например, полимеры [1,2]. В настоящее время ведутся активные исследования, имеющие цель увеличить эффективность солнечных элементов на основе органических материалов, в том числе за счет использования нанотехнологий. Одним из возможных методов решения этой задачи является введение неорганических наночастиц в полимерную матрицу [3]. Добавление наночастиц позволяет расширить спектральный диапазон поглощения солнечного излучения и способствует разделению неравновесных электронов и дырок, тем самым приводя к увеличению эффективности преобразования полимерного солнечного элемента. Среди многообразия неорганических наночастиц можно выделить наночастицы кремния, поскольку этот материал является доступным, нетоксичным и широко используется в микроэлектронике. В данной работе объектами исследования выступили композитные образцы на основе полимера поли-(3-гексилтиофена) (P3HT), содержащего кремниевые наночастицы (nc-Si). Этот полимер в настоящее время является одним из наиболее используемых матери-

алов в органической электронике (светодиоды, солнечные элементы и прочая твердотельная электроника) [4]. Детальное исследование свойств композитов P3HT/nc-Si является важной задачей, поскольку позволяет выявить связь между структурой и физическими свойствами материала. Это поможет определить оптимальные параметры композитов на основе полимера P3HT и наночастиц кремния для использования в солнечных элементах.

## Результаты и их обсуждение

Наночастицы кремния nc-Si, используемые для создания композитов, были получены методом лазерной абляции [5]. Лазерная абляция, будучи достаточно сложной и дорогостоящей технологией, представляется предпочтительной для фундаментальных исследований, поскольку позволяет получать nc-Si без образования оксидного слоя на них и без включений химических элементов, присутствующих в используемых при травлении реактивах.

Образец чистого полимера получали путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки P3HT (метод spin-coating). В случае композитов P3HT/nc-Si до центрифугирования в растворе полимера в хлорбензоле формировались nc-Si в различных концентрациях.

Информацию о размерах nc-Si была получена с помощью атомно-силового микроскопа. Изображение наночастиц и их распределение по размерам после обработки изображения, представлены на рис. 1. Размеры введенных НЧ изменялись от 10 до 110 нм. Большинство НЧ облада-

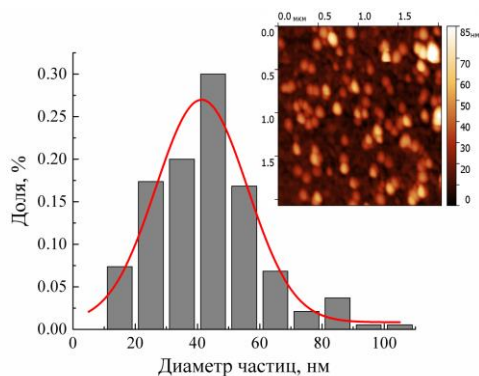


Рис. 1. Изображение и распределение по размерам наночастиц nc-Si, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии

Fig. 1. Image and size distribution of nc-Si nanoparticles obtained using atomic force microscopy

ло размерами 20-60 нм.

На рис. 2 представлены зависимости проводимости ( $\sigma$ ) исследованных образцов от объемной доли кремния в них, полученные до и после их отжига. Как видно из рисунка, проводимость образцов после отжига уменьшилась на 1-2 порядка, что, по-видимому, связано с выходом кислорода.

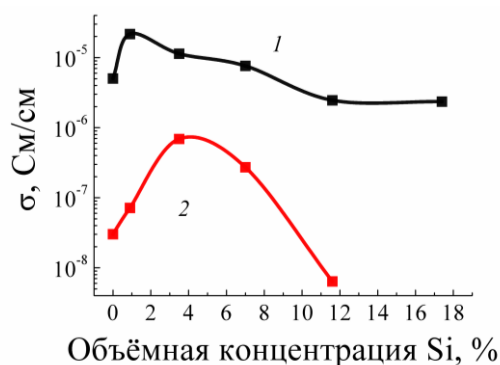


Рис. 2. Зависимости проводимости композитов P3HT/nc-Si от концентрации nc-Si, измеренные в вакууме до отжига (1) и после их отжига при температуре 150°C в течение 3 ч (2)

Fig. 2. Dependences of the conductivity of P3HT / nc-Si composites on the nc-Si concentration, measured in vacuum before annealing (1) and after annealing at 150 °C for 3 h (2)

При увеличении объемной доли введенных nc-Si как для исходных, так и для отожженных композитов, проводимость сначала возрастает, а затем начинает уменьшаться. Последнее указывает на близкий характер механизмов в неотожженных и отожженных образцах, определяющих влияние концентрации

введенных nc-Si на проводимость исследованных композитов.

На рис. 3 представлены зависимости проводимости исследованных композитов от температуры. Измерения были проведены для отожженных композитов.

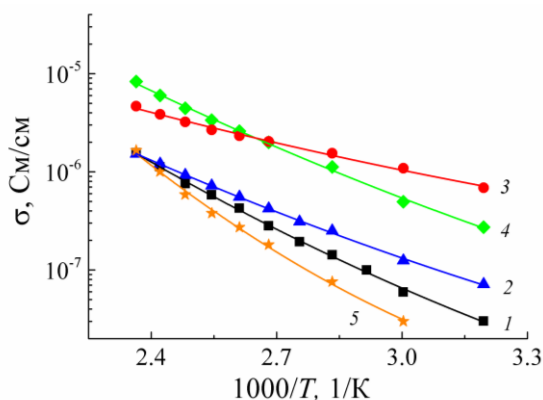


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости полимера P3HT (1) и композитов P3HT/nc-Si с различным объемным содержанием наночастиц: 0.9% (2), 3.5% (3), 7% (4), 17.4% (5)

Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity of the P3HT polymer (1) and P3HT / nc-Si composites with different volume content of nanoparticles: 0.9% (2), 3.5% (3), 7% (4), 17.4% (5)

Согласно [6], перенос заряда в полимерах обусловлен прыжками носителей заряда по локализованным состояниям верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) или нижним свободным молекулярным орбиталям (НСМО). При этом распределение плотности локализованных состояний по энергии определяется гауссовым законом. Учитывая, что полимер P3HT является полупроводником р-типа, можно получить выражение для проводимости данного материала. Температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  определяется тремя параметрами:  $\sigma_0$  – предэкспоненциальным множителем,  $\varepsilon_F$  – положением уровня Ферми и  $\Delta$  – среднеквадратичным отклонением в распределении плотности состояний [7]. Величина  $\Delta$  определяется степенью беспорядка структуры полимера: чем больше беспорядок, тем больше значение  $\Delta$ , т.е. тем сильнее разброс по энергии уровней локализованных состояний.

Полученные температурные зависимости проводимости были аппроксимированы с использованием полученного выражения для проводимости  $\sigma$ . Результаты этой аппроксимации показаны на рис. 3 сплошными линиями. Как видно, полученные температурные зависимости проводимости хорошо описываются полученной зависимостью.

Также было обнаружено, что добавление nc-Si в P3HT заметно увеличивает величину фотопроводимости во всем исследованном спектральном диапазоне. Было показано, что фотопроводимость может быть увеличена более чем на 2 порядка для композита с процентным содержанием наночастиц 3.5% по сравнению с чистым полимером.

На основе анализа полученных экспериментальных данных была предложена модель, которая предполагает, что введение nc-Si в матрицу P3HT не меняет механизм проводимости. Влияние nc-Si главным образом сказывается на параметрах гауссова распределения плотности электронных состояний и положении уровня Ферми.

Возможность варьирования в широких пределах проводимости и фотопроводимости P3HT путем добавления небольших концентраций nc-Si открывает перспективы использования данного материала в оптоэлектронных приборах и солнечных элементах.

## Заключение

В данной работе показано, что добавление nc-Si в полимерную матрицу P3HT приводит к заметному изменению проводимости и фотопроводимости материала. Предложена модель, объясняющая полученные зависимости, которая предполагает, что добавление кремниевых наноча-

стиц не изменяет механизм переноса носителей заряда в композитах P3HT/nc-Si, но влияет на параметры распределения локализованных состояний, по которым данный перенос осуществляется. Показанная возможность увеличения проводимости и фотопроводимости P3HT при добавлении nc-Si имеет большое значение для технических приложений, в частности для солнечных элементов и фотодетекторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-23005.

## Библиографические ссылки/ References

1. Mayer A.C., Scully S.R., Hardin B.E., Rowell M.W., McGehee M.D. Polymer based solar cells. *Materials today* 2007; 10(11): 28-33.
2. Blouin N., Michaud A., Leclerc M. A low-bandgap poly(2, 7-carbazole) derivatives for use in high-performance solar cells. *Advanced Materials* 2007; 19 (17): 2295-2300.
3. Wright M., Uddin A. Organic-inorganic hybridsolarcells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012; 107: 87-111.
4. Supriyanto A., Mustaqim A., Agustin M., Ramelan A.H., Suyitno, Rosa E.S. et al. Fabrication of organic solar cells with design blend P3HT: PCBM variation of mass ratio, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng 2016; 107:012050.
5. Eroshova O.I., Perminov P.A., Zaboltnov S.V., Gongal'skii M.B., Ezhov A.A., Golovan' L.A. et al. Structural properties of silicon nanoparticles formed by pulsed laser ablation in liquid media. *Crystallography Reports* 2012; 57(6): 831-835.
6. Saitov S.R., Amasev D.V., Tameev A.R., Kazanskii A.G. A simple approach for determination of density of states distribution in an organic photoconductor. *Organic Electronics* 2020; 86: 105889.
7. Savin K., Forsh P., Kazanskiy A., Amasev D., Tameev A., Tedoradze M. et al. Electrophysical and photoelectric properties of poly-3-hexylthiophene modified with silicon nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia* 2020; 15(11-12): 770-777.



## ФОТООКИСЛЕНИЕ АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АТМОСФЕРНЫМ КИСЛОРОДОМ ДЛЯ ОБЪЕМНО-ФАЗОВОЙ И РЕЛЬЕФНО-ФАЗОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ

В.В. Могильный<sup>1)</sup>, А.И. Станкевич<sup>1)</sup>, Э.А. Храмцов<sup>1), 2)</sup>, А.П. Шкадаревич<sup>2)</sup>

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

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [mogilny@bsu.by](mailto:mogilny@bsu.by)

<sup>2)</sup>Унитарное предприятие «НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО»

ул. Макаенка 23/1, 220114 Минск, Беларусь, [hramtsovea@gmail.com](mailto:hramtsovea@gmail.com)

Экспериментально продемонстрирована запись фазовых голограмм с помощью фотоокисления боковых антраценовых групп нового полимера с температурой стеклования около 338 К кислородом, поступающим в слой через границу с воздушной средой. Излучением He-Ne лазера ( $\lambda = 633$  нм) в слоях толщиной 5-20 мкм записаны объемные голографические решетки с максимальной дифракционной эффективностью 2,5-9,5 %. Показана возможность использования механических напряжений в структуре голографических решеток в тонких слоях (0,5-0,7 мкм) для формирования периодических поверхностных фоторельефов (рельефно-фазовых голограмм). Релаксация напряжений стимулируется набуханием слоя в углеводородном растворе, при этом амплитуда фоторельефов становится сравнимой с толщиной слоя.

**Ключевые слова:** сенсibilизированное фотоокисление; фазовая голографическая запись; объемные фазовые и рельефно-фазовые голограммы.

## PHOTOOXIDATION OF ANTHRACENE-CONTAINING POLYMERS WITH ATMOSPHERIC OXYGEN FOR VOLUME-PHASE AND RELIEF-PHASE HOLOGRAPHIC RECORDING

U.V. Mahilny<sup>1)</sup>, A.I. Stankevich<sup>1)</sup>, E.A. Khramtsou<sup>1), 2)</sup>, A.P. Shkadarevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, [mogilny@bsu.by](mailto:mogilny@bsu.by)

<sup>2)</sup>Unitary Enterprise «STC «LEMT» of BelOMO»

23/1 Makaenka Str., 220114 Minsk, Belarus, [hramtsovea@gmail.com](mailto:hramtsovea@gmail.com)

The recording of phase holograms by photooxidation of side anthracene groups of a new polymer with a glass transition temperature of about 338 K with oxygen entering the layer through the boundary with the air medium has been experimentally demonstrated. Volumetric holographic gratings with a maximum diffraction efficiency of 2.5-9.5% are recorded by radiation of a He-Ne laser ( $\lambda = 633$  nm) in layers with a thickness of 5-20 microns. It is shown that with an increase in the layer thickness, the diffraction efficiency is limited by the saturation of the increase in the modulation depth of the optical path difference. The phenomenon is associated with an increase in the radius of the photo-refraction sphere around the photosensitizer molecule with a deepening of the photoconversion of anthracene groups, which decreases the resolution of the holographic grating and its effective thickness. The possibility of using mechanical stresses in the structure of holographic gratings in thin layers (0.5-0.7 microns) for the formation of periodic surface photo-reliefs (relief-phase holograms) is shown. Relaxation of stresses is stimulated by the swelling of the layer in a hydrocarbon solvent, while the amplitude of the photo-reliefs becomes comparable to the thickness of the layer. Uniform UV irradiation of the relief structure causes photo-crosslinking of the material and stabilization of the relief.

**Keywords:** sensitized photo-oxidation; phase holographic recording; volumetric phase and relief-phase holograms.

### Введение

Эффект фотоокисления молекул антрацена в полимерной матрице использован как основа при записи объемных голо-

грамм в материале Реоксан, разработанном в ГОИ им. С.И. Вавилова [1]. Свет, поглощаемый молекулами красителя-сенсibilизатора, вызывает образование

синглетного кислорода, благодаря переносу энергии электронного возбуждения на молекулы кислорода, которыми регистрирующий слой заранее насыщен. Диффузионно-контролируемое взаимодействие синглетного кислорода с антраценом приводит к превращению последнего в трансаннулярный пероксид с более низкой молекулярной рефракцией, что уменьшает показатель преломления материала в целом. В качестве сенсibilизаторов могут быть использованы различные красители, что позволяет варьировать область спектральной чувствительности материала в широких пределах [1]. Необходимость предварительного насыщения слоев Реоксана кислородом при высоком давлении создает определенные технические трудности при его применении, а также ограничивает время, в течение которого регистрирующие слои сохраняют фоточувствительность. Молекулы антрацена и его пероксида, формирующие дифракционную структуру, обладают в полимерной матрице подвижностью, снижающей стабильность голограммы во времени [2]. Практически прекратить поступательную диффузию частиц можно, если связать химически антраценовые структуры с макромолекулами при синтезе полимера. Если обеспечить также хорошую проницаемость полимерного слоя для атмосферного кислорода, то можно попытаться осуществить фазовую запись в объеме слоя такого полимера без предварительного насыщения его кислородом.

Фотореакции замещенных антрацена в полимерных матрицах приводят к фотопродуктам с молекулярным объемом, отличным от объема исходных молекул, что создает после экспонирования неравновесное состояние материала [3]. Термоактивируемая релаксация неравновесного материала изменяет его удельный объем, а после неоднородного облучения вызывает образование рельефа толщины.

В задачи настоящей работы входили оценка параметров объемной фазовой голографической записи в слоях нового по-

лимера с боковыми антраценовыми группами на основе фотоокисления последних атмосферным кислородом и исследование возможности формирования рельефно-фазовых голограмм на той же основе.

### Эксперимент

Фоточувствительный материал - сополимер с антраценсодержащими и фотонейтральными звеньями. Последние обеспечивают температуру стеклования материала около 338 К (у Реоксана ~ 378 К). Сенсibilизатором синглетного кислорода служил краситель метиленовый синий в массовом соотношении 1:1700. Слои толщиной более 2 мкм наносились на стеклянные подложки поливом раствора полимера и сенсibilизатора. Более тонкие слои получали методом центрифугирования. Толщину слоев и высоту поверхностных рельефов определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Пропускающие голографические решетки с периодами 1-6 мкм записывали по симметричной схеме излучением He-Ne лазера с  $\lambda = 633$  нм. Интенсивность каждого из лазерных пучков при голографической записи составляла около 0.5 мВт/см<sup>2</sup>. Дифракционную эффективность на длине волны записи для объемных решеток вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{I_{-1}}{I_{-1} + I_0}, \quad (1)$$

где  $I_0$ ,  $I_{-1}$  - интенсивности пучков дифракции нулевого и -1 порядка, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена картина трансформации длинноволновой полосы поглощения фоточувствительного слоя в процессе его облучения светодиодом с максимумом интенсивности около 650 нм. Форма полосы характерна для хромофоров с антраценовой структурой и ее деградация свидетельствует о фотопревращении антраценовых групп, сопровождающемся уменьшением системы сопряженных связей. Поглощение света в этом экспери-

менте возможно только красителем-сенситизатором, генерирующим синглетный кислород с высоким квантовым выходом. Единственно возможный канал фотопревращений антраценовых фрагментов в этих условиях – их окисление синглетным кислородом по схеме, представленной на рис. 2.

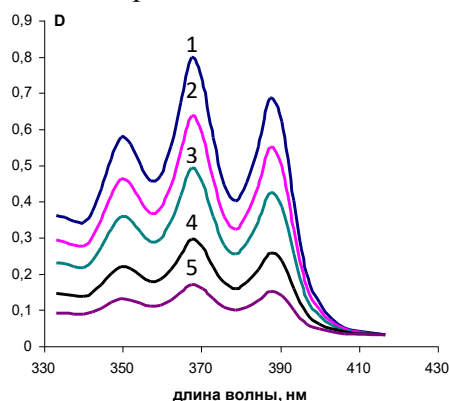


Рис. 1. Спектры поглощения антраценовых групп при светодиодном облучении в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) и 70 (5) мин

Fig. 1. Absorption spectra of anthracene groups under LED irradiation for 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), and 70 (5) min

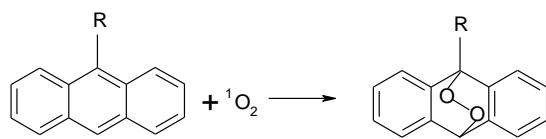


Рис. 2. Схема фотопревращения антраценовых фрагментов

Fig. 2. Scheme of phototransformation of anthracene fragments

Фотореакция резко сокращает систему сопряженных связей, смещая длинноволновую полосу поглощения в более коротковолновую УФ область. Необходимо отметить, что действие излучения с длинами волн в пределах длинноволнового поглощения антраценовых групп вызывает реакцию их фотодимеризации, в результате которой образуются химические связи между макромолекулами (сшивки). Фотосшивание образует сетчатую структуру материала, делая его механически более прочным и устойчивым к действию растворителей.

Измерение волноводных  $m$ -спектров облученных и необлученных слоев [4] показали, что при ~90% фотопревращении

происходит уменьшение показателя преломления на величину  $\Delta n = -0,02$ , т.е. наблюдается существенный фоторефрактивный эффект, достаточный для эффективной фазовой записи в объеме слоя.

На рис. 3 приведены кинетики дифракционной эффективности в процессе записи голографических решеток с периодом  $d=1.15$  мкм для регистрирующих слоев различной толщины. Кинетические кривые стремятся к насыщению, уровень которого нарастает с толщиной слоя вплоть до ее значения около 20 мкм. Качественно этот эффект естественно связать с диффузией кислорода воздуха через границу слоя.

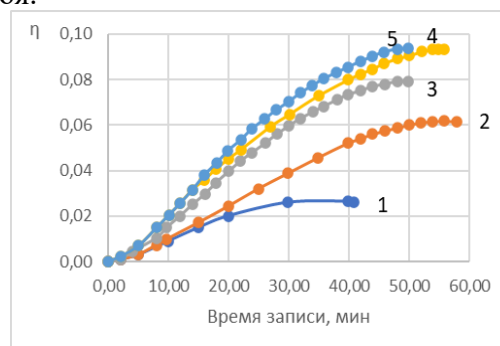


Рис. 3. Кинетики записи голографических решеток в слоях толщиной 5.4 (1); 6.4 (2); 9.8 (3); 17.6 (4); 20.0 мкм (5)

Fig. 3. Kinetics of recording of holographic gratings in layers with a thickness of 5.4 (1); 6.4 (2); 9.8 (3); 17.6 (4); 20.0  $\mu\text{m}$  (5)

В структуре голографических решеток достигается разность оптических толщин  $\Delta = 2\Delta n_1 l_0$  в максимумах и минимумах распределения показателя преломления, которую можно рассчитать с помощью выражения для дифракционной эффективности объемных фазовых голографических решеток:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n_1 l_0}{\lambda \cos\theta}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta n_1$  – амплитуда модуляции показателя преломления,  $l_0$  – толщина слоя,  $\theta$  – угол падения записывающих пучков на плоскость слоя. Зависимость  $\Delta$  от  $l_0$  для максимальных дифракционных эффективностей (рис. 3) растет приблизительно до 10 мкм, затем насыщается. Такое поведение  $\Delta$  позволяет сделать предположение о

формировании в более толстых слоях голографической решетки с эффективной толщиной, меньшей геометрической. Передняя граница решетки образуется фронтом фотоокисления, тогда как появление задней при толщине слоя больше 10 мкм можно связать с увеличением среднеквадратичного смещения молекул синглетного кислорода с ростом фотоконверсии до величин, сравнимых с периодом решетки. Это должно приводить к ухудшению разрешения, т.е. к постепенному стиранию области решетки со стороны поверхности слоя.

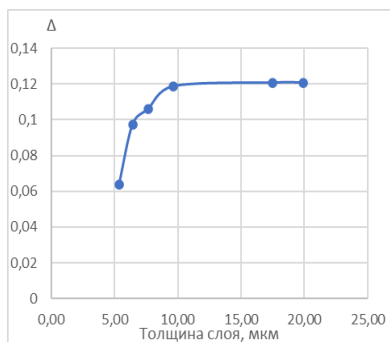


Рис. 4. Изменение разности оптических толщин в максимумах и минимумах решеточных структур с изменением толщины слоя

Fig. 4. Change in the difference in optical thicknesses at the maxima and minima of grating structures with a change in the layer thickness

Очевидно, этой же причиной можно объяснить и кинетику записи голографических решеток с выходом дифракционной эффективности на постоянный уровень. Величины  $2\Delta n_1$ , рассчитанные по значениям  $\Delta$  из рис. 4 для  $l_0 = 10$  мкм (предполагаемая эффективная толщина решетки), лежат вблизи значения 0.012, т.е. достигают 60% максимально возможного значения  $\Delta n = -0.02$ .

При записи объемных голографических решеток на поверхности слоев возникал фоторельеф, проявлявшийся в дифракции отраженного лазерного пучка. Причиной появления фоторельефа, по-видимому, было увеличение объемов молекулярных структур после их фотопревращения и связанные с этим механические напряжения в окружающем материале. Релаксация этих напряжений путем деформации об-

лученного материала способна приводить к образованию поверхностных фоторельефов [3]. Их практическое значение в связи с незначительной амплитудой и существенной толщиной слоев невелико.

Мы попытались увеличить амплитуду рельефа, облегчив релаксацию напряжений в результате набухания решеток, записанных в слоях толщиной  $l_0 \approx 0.5-0.7$  мкм, в углеводородном растворителе. На рис. 5 приведена интерференционная картина, наблюдавшаяся после такой обработки в окуляре микроинтерферометра МИИ-4.

Поскольку растворения материала при жидкостной обработке не происходит, наиболее вероятная причина рельефообразования – деформация неоднородно облученного материала. Предположительно, она стимулируется переводом полимерного материала в высокоэластичное состояние при его набухании. В деформировании определенную роль может играть пространственная модуляция степени набухания материала, определяемая глубиной его превращения в фотопродукты с иными физико-химическими свойствами. Эта роль вряд ли определяющая, поскольку сформированный рельеф достаточно устойчив и после испарения растворителя.

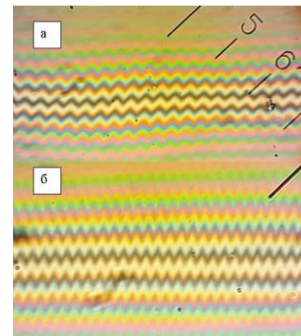


Рис. 5. Интерференционная картина в окуляре МИИ-4 для проявленных углеводородным растворителем голографических решеток с периодом 6.3 (а) и 2.8 (б) мкм в тонких слоях.

Fig. 5. Interference pattern in the МИИ-4 eyepiece for holographic gratings developed by a hydrocarbon solvent with a period of 6.3 (a) and 2.8 (b) microns in thin layers

Данные рис. 5 показывают, что относительная высота фоторельефов, созданных

описанным способом, достигает уже десятков процентов по сравнению с долями процентов для рельефов, формирующихся на поверхности толстых слоев без жидкостной обработки. Подобное рельефообразование, стимулированное набуханием материала, наблюдалось нами для тонких слоев полимеров с бензальдегидными боковыми группами [5]. В этом случае фотовосстановление бензальдегидных групп приводило к образованию сшивок между макромолекулами, т.е. результатом фотореакций было фотосшивание полимера.

Фотоокисление антраценовых групп, рассматриваемое в настоящей работе, не вызывает фотосшивания. Результаты наших экспериментов показали, что стимуляция образования фоторельефов при набухании полимерных слоев в жидкости, не способной их растворить, возможна без образования полимерной сетки. В то же время после того, как рельеф сформирован, однородное облучение светом, поглощаемым непосредственно антраценовыми хромофорами ( $\lambda \approx 330-405$  нм), ведет к фотосшиванию без деградации фоторельефа и может быть использовано для его стабилизации и упрочнения.

## Заключение

Проведенные эксперименты показали, что новый полимер с боковыми антраценовыми группами при сенсibilизации красителем метиленовым синим демонстрирует свойства фазового голографического материала, чувствительного в красной области спектра. Фазовый отклик создается на основе фотоокисления антраценовых структур кислородом воздуха, диффундирующим через границу слоя, и проявляется в виде уменьшения показателя преломления материала и образования на поверхности слоя фоторельефа, особенно эффективного при стимуляции процесса набуханием слоя в углеводородном растворителе.

## Библиографические ссылки

1. Лашков Г.И. Перенос энергии с участием триплетных состояний в фазовой регистрации света.

2. Вениаминов А.В., Лашков Г.И., Ратнер О.В., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. Голографическая релаксометрия как метод исследования диффузионных процессов в полимерных регистрирующих средах. *Оптика и спектроскопия* 1986; 60(1): 142-147.
3. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V., Kovalev S.V. Periodic surface photoreliefs in glassy and hyperelastic polymers. *Technical physics* 1999; 44(8): 941-944.
4. Могильный В.В., Манкевич Е.В., Станкевич А.И. Модификация волноводных свойств полимерного ЖК слоя при УФ облучении. В кн.: Углов В.В., редактор. Матер. 12-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». (19-22 сентября 2017 г.), Минск. Минск: Изд.центр БГУ; 2017. С. 261-262.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И. Фотосшивание полимеров для ориентации жидких кристаллов и формирования периодических рельефов высокого разрешения. В кн.: Углов В.В., ред. Матер. 13-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». (30 сентября-3 октября 2019 г.), Минск. Минск: БГУ; 2019. С. 280-283.

## References

1. Lashkov G.I. Perenos jenergii s uchastiem tripletnyh sostojanij v fazovoj registracii sveta [Energy transfer with the participation of triplet states in the phase detection of light] *Uspehi fizicheskikh nauk* 1986; 148(3): 539-541. (In Russian).
2. Veniaminov A.V., Lashkov G.I., Ratner O.V., Shelekhov N.S., Bandjuk O.V. Golograficheskaja relaksometrija kak metod issledovanija diffuzionnyh processov v polimernyh registrirujushhih sredah [Holographic relaxometry as a method for studying diffusion processes in polymer recording media], *Optika i spektroskopija* 1986; 60(1): 142-147. (In Russian).
3. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V., Kovalev S.V. Periodic surface photoreliefs in glassy and hyperelastic polymers. *Technical physics* 1999; 44(8): 941-944.
4. Mahilny U., Mankevich K., Stankevich A. Modifikacija volnovodnyh svojstv polimernogo ZhK sloja pri UF obluchenii [Modification of waveguide properties of a polymer LC layer under UV irradiation] In b.: Uglov V.V., *Mater. 12th Int. Conf. «Vzaimodejstvie izluchenij s tverdyim telom»*. (September 19-22, 2017) Minsk. Minsk: Publishing Center of BSU, 261-262. (In Russian).
5. Mahilny U.V., Stankevich A.I. Fotosshivanie polimerov dlja orientacii zhidkih kristallov i formirovanija periodicheskikh rel'efov vysokogo razreshenija [Photocrosslinking of polymers for liquid crystal alignment and formation of high-resolution periodic reliefs] In b.: Uglov V.V., *Materials of the 13th International Conference «Vzaimodejstvie izluchenij s tverdyim telom»* Minsk. Minsk: BSU (September 30-October 3, 2019), 280-283. (In Russian).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА С ВЛАГОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

Н.В. Насонова, Г.А. Пухир

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, nasonovan@bsuir.by, puhir@bsuir.by*

Представлены результаты исследования возможности получения экранирующих электромагнитное излучение (ЭМИ) СВЧ-диапазона материалов с заданными характеристиками за счет модификации свойств наполнителя композиционного материала на основе пористых матриц, пропитанных водными растворами. Установлено, что изменение влагосодержания наполнителя оказывает существенное влияние на диэлектрическую проницаемость композита, что позволяет моделировать экранирующие электромагнитное излучение СВЧ-диапазона свойства. Показано, что путем увеличения влагосодержания пористой матрицы можно плавно увеличивать диэлектрические потери композиционного материала, что позволяет увеличить эффективность экранирования СВЧ-излучения в диапазоне частот 8-12 ГГц за счет увеличения доли поглощенной энергии, а также моделировать многослойные конструкции экранов с наилучшим согласованием волновых сопротивлений на границе сред с различными электрофизическими характеристиками.

**Ключевые слова:** сверхвысокочастотное излучение; электромагнитное экранирование; диалектическая проницаемость; пористые матрицы; влагосодержащие композиционные материалы.

## INTERACTION OF MICROWAVE EMR WITH MOISTURE- CONTAINING MATERIALS BASED ON VARIOUS POROUS MATRICES

Natalia Nasonova, Halina Pukhir

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, nasonovan@bsuir.by, puhir@bsuir.by*

The results of the study of the possibility of obtaining shielding electromagnetic radiation in the microwave range with specified characteristics by modifying the properties of the filler of a composite material based on porous matrices impregnated with water solutions are presented. It has been established that a change in the moisture content of the filler has a significant effect on the dielectric constant of the composite, which makes it possible to simulate the properties shielding electromagnetic radiation in microwaves. It is shown that by increasing the moisture content of the porous matrix, it is possible to smoothly increase the dielectric losses of the composite material, which makes it possible to increase the efficiency of shielding microwave radiation in the frequency range 8-12 GHz by increasing the fraction of absorbed energy, as well as to simulate multilayer screen designs with the best matching of wave impedances by boundary of media with different electrophysical characteristics. Investigations of the dependence of the electrophysical (complex dielectric constant) and electromagnetic characteristics of moisture-containing shielding materials based on various matrices were carried out. For example, by impregnation of moisture-containing porous matrices based on non-woven cellulose fabrics in the moisture content range of 10-55 wt%, dielectric constant values in the range of 5.1-48.2 can be obtained. Fibrous moisture-containing matrices based on non-woven cellulose fabrics are characterized by the absorption of electromagnetic radiation from 7.97 to 26.19 dB/cm. By impregnation of moisture-containing porous matrices based on machine knitted fabrics in the moisture content range of 10-65 wt%, dielectric constant values in the range of 2.5-43 can be obtained. Fibrous moisture-containing matrices based on machine knitted fabrics are characterized by the absorption of electromagnetic radiation from 5.64 to 28.32 dB/cm.

**Keywords:** microwave radiation; electromagnetic shielding; dialectical permeability; porous matrices; moisture-containing composite materials.

### Введение

Теоретический анализ показывает, что на основе полярного диэлектрика с дисперсией диэлектрических потерь [1] в ши-

роком диапазоне частот могут быть получены экранирующие и поглощающие электромагнитное излучение материалы, характеризующиеся коэффициентом пе-



редачи ЭМИ (–61.1)–(–7.4) дБ и коэффициентом отражения (–3.91)0(–0.42) дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Ослабление ЭМИ линейно зависит от толщины такого материала, а коэффициент отражения слабо изменяется при превышении толщины материала свыше 4 мм, что связано с подавлением электромагнитных волн, отраженных от задней границы материала. Для диапазона частот 90–140 ГГц ослабление ЭМИ составляет 25.5 дБ, а коэффициент отражения определяется диэлектрическими характеристиками материала и изменяется в пределах (–6.9)–(–1.6) дБ [2–4].

Наиболее важными характеристиками, влияющими на поведение материалов при воздействии ЭМИ СВЧ-диапазона, являются [5]: комплексная диэлектрическая ( $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ ) и магнитная ( $\mu = \mu' - j\mu''$ ) проницаемости, диэлектрические ( $\epsilon''$ ) и магнитные ( $\mu''$ ) потери, тангенс угла диэлектрических ( $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ) и магнитных ( $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ ) потерь, волновое сопротивление:

$$Z = \sqrt{\frac{\mu\mu_r}{\epsilon\epsilon_r}}.$$

### Результаты эксперимента

Проводились исследования зависимости электрофизических (комплексной диэлектрической проницаемости) и электромагнитных характеристик влагосодержащих экранирующих материалов на основе различных матриц. Для этих целей были изготовлены образцы композиционных материалов на основе пористых матриц из порошка силикагеля и измельченной древесины, пропитанных водно-солевым раствором, размещенных в силиконовом связующем в соотношении 1:1 для получения однородной структуры. А также негерметизированные пористые матрицы на основе машинно-вязанных и нетканых целлюлозных полотен, пропитанных водой в разном количестве.

Моделирование экранов ЭМИ с определенными защитными свойствами основано на расчете электрофизических

свойств материалов, из которых они изготовлены. Общий уровень ослабления ЭМИ в основном определяют потери на проводимость материала. А малоотражающие конструкции экранов требуют согласования волновых параметров экрана со свойствами окружающей среды. Диэлектрические свойства экранов толщиной 4 мм, изготовленных из разработанных композиционных материалов на основе влагосодержащей измельченной древесины в силиконовом связующем, а также влагосодержащего силикагеля в силиконовом связующем были рассчитаны на основании измерений S-параметров тестируемого сигнала – источника ЭМИ.

Как показано на рис. 1, увеличение влагосодержания материала приводит к равномерному росту комплексной диэлектрической проницаемости, в большей степени действительной ее части. Для представленных образцов значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при увеличении влагосодержания с 10% до 60% увеличилось в 2 раза.

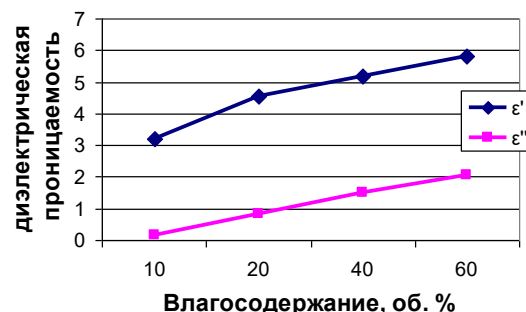


Рис. 1. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от влагосодержания матрицы (влагосодержащий порошковый силикагель) в силиконовом связующем при максимальном количестве наполнителя на частоте 10 ГГц

Fig. 1. Dependence of the complex dielectric constant on the moisture content of the matrix (moisture-containing powder silica gel) in a silicone binder with a maximum amount of filler at a frequency of 10 GHz

Увеличение влагосодержания композиционных материалов на основе измельченной древесины (рис. 2) приводит также к возрастанию комплексной диэлектрической проницаемости в 2 раза. Контроль

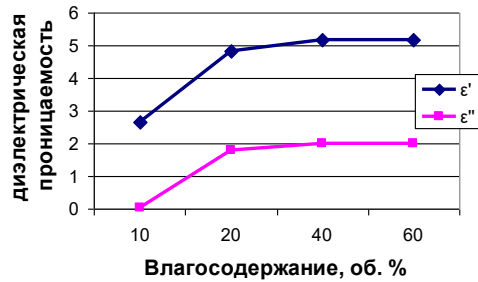


Рис. 2. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от влагосодержания матрицы (измельченная древесина) в силиконовом связующем при максимальном количестве наполнителя на частоте 10 ГГц

Fig. 2. Dependence of the complex dielectric constant on the moisture content of the matrix (crushed wood) in the silicone binder with the maximum amount of filler at a frequency of 10 GHz

влагосодержания наполнителя позволяет получать более точно требуемые величины  $\epsilon$  для моделирования конструкции на основе таких композитов с заданными электромагнитными свойствами при воздействии СВЧ-излучения.

С помощью стандартного векторного анализатора цепей VNA MS4644B Anritsu с волноводным измерительным трактом были получены значения S-параметров для образцов композиционных влагосодержащих материалов с разными пористыми матрицами и влагосодержанием.

Показано, что характеристики ослабления ЭМИ образцов в диапазоне частот 8-12 ГГц относительно равномерны и находятся на уровне  $(-5.5)$ - $(-2.0)$  дБ для волокнистых материалов с 10 % мас. влагосодержанием. При увеличении концентрации воды характер ослабления ЭМИ в диапазоне частот не изменяется, величина растет за счет диэлектрических потерь воды, распределенной в поровом пространстве пропитанных матриц. Наблюдается небольшое различие величины ослабления для волокнистых матриц различных типов, которое становится более заметным при повышении влагосодержания материала. Так для волокнистых материалов с 50% мас. влагосодержанием ослабление ЭМИ различается на 1.5-3 дБ, а разница фаз составляет 30-70 градусов.

Влагосодержащие волокнистые материалы обеспечивают характеристики коэффициента отражения ЭМИ в пределах  $(-10)$ - $(-1.5)$  дБ, также равномерные в исследуемом диапазоне частот. Диэлектрические потери воды, которой пропитаны волокнистые матрицы, обуславливают сдвиг фаз коэффициентов передачи и коэффициента отражения, который увеличивается по мере роста массовой доли влаги в образцах.

Определены зависимости комплексных показателей диэлектрической проницаемости для исследованных волокнистых материалов с различным влагосодержанием. Результаты математического моделирования приведены на рис. 3.

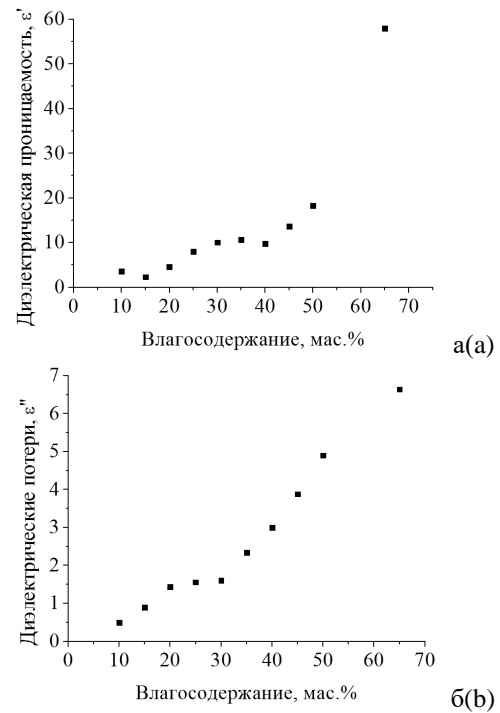


Рис. 3. Зависимость диэлектрических характеристик влагосодержащих волокнистых матриц на основе машинно-вязанных полотен на частоте 10 ГГц от влагосодержания (а – действительная часть; б – мнимая часть)

Fig. 3. Dependence of the dielectric characteristics of moisture-containing fibrous matrices based on machine-knitted fabrics at a frequency of 10 GHz on the moisture content (a – real part; b – imaginary part)

Поскольку характеристики ослабления и отражения относительно равномерны в диапазоне частот 8-12 ГГц, на рисунках приводятся результаты, полученные для

частоты 10 ГГц. При этом установленные зависимости сохраняются для остальных частот исследованного диапазона. Увеличение влагосодержания волокнистой матрицы выражается в росте величины диэлектрической проницаемости от 2.5-10 для влагосодержания 10-40% мас. до 20.3–58.0 при максимальном насыщении пористой матрицы водой (50-65 % мас.).

Характер зависимости диэлектрической проницаемости от массовой доли воды в композите нелинейный, на кривой могут быть выделены участки с различным наклоном, что связано с влиянием различных форм воды на общую диэлектрическую проницаемость образцов.

Диэлектрическая проницаемость влагосодержащих волокнистых матриц на основе машинно-вязанных полотен медленно возрастает пропорционально увеличению влагосодержания (от 2.5 до 10.2 при изменении влагосодержания с 10 до 40 %). Развитая поверхность в виде межнитиевых и межволоконных пространств за счет влияния поверхностных сил связывает воду по поверхности твердого тела, что снижает величину диэлектрической проницаемости. Согласно результатам экспериментов, вблизи величины влагосодержания 40 % угол наклона характеристики диэлектрической проницаемости возрастает и происходит значительное увеличение величины  $\epsilon'$  (с 10.2 до 40.0) с увеличением влагосодержания на 20 %. Это свидетельствует о появлении свободной воды, которая заполняет оставшееся поровое пространство, образуя объемную форму с более высоким значением  $\epsilon'$ . Диэлектрические потери составляют от 0.5 до 6.64 и обнаруживают аналогичную зависимость от влагосодержания материала.

Пропиткой пористых матриц на основе машинно-вязанных полотен в диапазоне влагосодержания 10-65 мас.% могут быть получены величины диэлектрической проницаемости в диапазоне 2.5–43. Волокнистые влагосодержащие матрицы на основе машинно-вязанных полотен характеризуются ослаблением электромагнит-

ного излучения от 5.64 до 28.32 дБ/см.

Зависимость диэлектрической проницаемости водосодержащих волокнистых матриц на основе нетканых целлюлозных полотен от массовой доли воды (рис. 4) также нелинейна. Особенностью исследуемой матрицы является способность макромолекул целлюлозы взаимодействовать с молекулами воды, влияя на их подвижность. Большая часть молекул воды в целлюлозной матрице оказывается в «связанном» состоянии, вследствие чего появление свободной воды и увеличение наклона кривой  $\epsilon'$  наблюдается при величине влагосодержания 30 мас. %. Диэлектрические потери влагосодержащих целлюлозных матриц составляют 0.7-5.5.

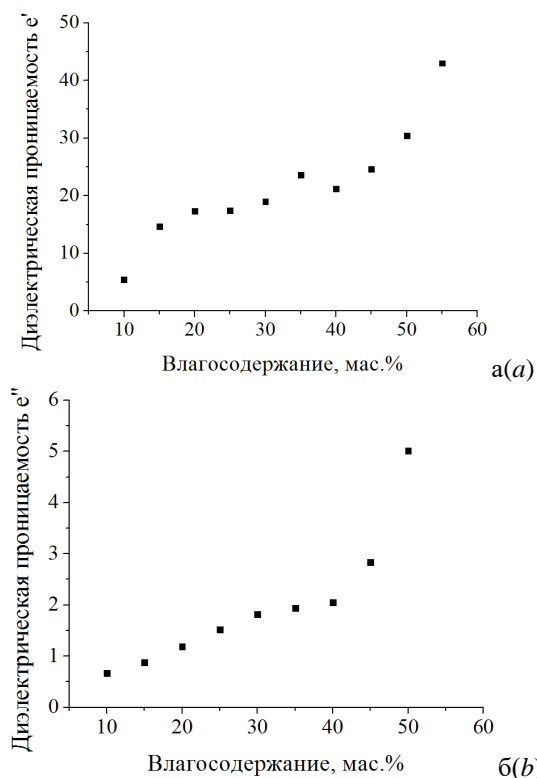


Рис. 4. Зависимость диэлектрических характеристик волокнистых матриц на основе нетканых целлюлозных полотен на частоте 10 ГГц от их влагосодержания (а – действительная часть; б – мнимая часть)

Fig. 4. Dependence of the dielectric characteristics of fibrous matrices based on nonwoven cellulose webs at a frequency of 10 GHz on their moisture content (a – real part; b – imaginary part)

Пропиткой пористых матриц на основе нетканых целлюлозных полотен водой в диапазоне влагосодержания 10-55 мас.%

получены величины диэлектрической проницаемости в пределах 5.1-48.2.

Волокнистые влагосодержащие матрицы на основе нетканых целлюлозных полотно характеризуются поглощением электромагнитного излучения от 7.97 до 26.19 дБ/см.

### Заключение

Таким образом, путем варьирования влагосодержанием и типом пористой матрицы можно создавать экраны ЭМИ с заданными экранирующими характеристиками за счет изменения комплексной диэлектрической проницаемости композиционного материала. Влагосодержащие порошковые и волокнистые пористые матрицы, размещенные в неорганическом связующем, позволяют получать величины диэлектрической проницаемости в пределах 2,6–5,9 с равномерным распределением наполнителя по объему материала и могут применяться для создания согласующих слоев радиопоглотителей.

### Библиографические ссылки

1. Kolbun N.V., Borbotko T.V., Kazeka A.A., Proud-nik A.M., Lynkou L.M. Simulation of electromagnetic radiation passing through liquid-containing nanostructured materials. In Proceedings of SPIE «12th International Workshop on Nano-Design Technology and Computer Simulations» (17 June 2009). Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers; 2009; 7377(0A): 1-6.
2. Гринчик Н.Н., Насонова Н.В., Лыньков Л.М., Харма У.М. Водосодержащие капиллярно-пористые экраны электромагнитного излучения. Теория и практика. Минск: Бестпринт, 2016. 238 с.
3. Насонова Н.В., Пулко Т.А., Аль-Адеми Я.Т.А., Ахмед А.А.А., Лыньков Л.М. Влияние влажности на экранирующие характеристики радиопоглощающих материалов. *Вестник ГГТУ* 2013; 2(53). 86-91.
4. Белоусова Е.С., Насонова Н.В., Пулко Т.А., Лыньков Л.М. Композиционные материалы с проводящими и диэлектрическими компонентами для экранирования электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. *Вестник ПГУ*. 2014; (3): 62-66.
5. Dishovsky N. Rubber based composites with active behaviour to microwaves (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2009; 44(2): 115-122.

### References

1. Kolbun N.V., Borbotko T.V., Kazeka A.A., Proud-nik A.M., Lynkou L.M. Simulation of electromagnetic radiation passing through liquid-containing nanostructured materials. In Proceedings of SPIE «12th International Workshop on Nano-Design Technology and Computer Simulations» (17 June 2009). Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers; 2009; 7377(0A): 1-6.
2. Grinchik N.N., Nasonova N.V., Lyn'kov L.M., Harma U.M. Vodosoderzhashhie kapilljarnoporiuste jekrany jelektromagnitnogo izlucheniya. Teorija i praktika [Water-containing capillary-porous electromagnetic shields. Theory and practice]. Minsk: Bestprint, 2016. 238 p. (In Russian).
3. Nasonova, N.V., Pulko T.A., Al'-Ademi Ja.T.A., Ahmed A.A.A., Lyn'kov L.M. Vlijanie vlazhnosti na jekranirujushhie harakteristiki radiopogloshhajushih materialov [The influence of moisture on shielding characteristics of radio absorbing materials]. *Vestnik GGTU* 2013; 2(53). 86-91. (In Russian).
4. Belousova E.S., Nasonova N.V., Pulko T.A., Lyn'kov L.M. Kompozicionnye materialy s provodjashhimi i dijelektricheskimi komponentami dlja jekranirovaniya jelektromagnitnogo izlucheniya SVCh-diapazona [Composite materials with conductive and dielectric components for electromagnetic shielding in microwaves]. *Vestnik PGU* 2014; (3): 62-66. (In Russian).
5. Dishovsky N. Rubber based composites with active behaviour to microwaves (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2009; 44(2): 115-122.

## ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНАХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Е.А. Петрикова<sup>1)</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>1)</sup>, А.Д. Тересов<sup>1)</sup>, В.И. Шиманский<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,

пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,

elizmarkova@yahoo.com, yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shymaniskiv@mail.ru

Целью работы являлось получение фундаментальных знаний о закономерностях формирования структурно-фазового состояния заэвтектического силумина, подвергнутого комплексной электронно-ионно-плазменной обработке, сочетающей нанесение пленки ZrTiCu толщиной 0.5 мкм с последующим облучением высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Материал исследования - силумин заэвтектического состава с содержанием кремния (22-24) вес.%. Модификация структурно-фазового состояния и свойств поверхностного слоя силумина осуществлялась методом «поверхностного легирования», реализуемого в едином вакуумном цикле при формировании системы «пленка/подложка» путем электродугового плазменно ассистированного распыления двух катодов состава Zr и Ti-12% Cu, с последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком на установке «КОМПЛЕКС» (ИСЭ СО РАН). Облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком позволило сформировать, вследствие сверхвысоких скоростей кристаллизации и последующего охлаждения ( $10^5$ - $10^6$  К/с), тонкий поверхностный слой с субмикро- наноразмерной многоэлементной многофазной структурой, обладающий высокими значениями микротвердости и износостойкости.

**Ключевые слова:** заэвтектический силумин; плазма; импульсный электронный пучок; система «пленка / подложка»; легирование; структура; свойства.

## FORMATION OF HIGH-STRENGTH NEAR-SURFACE LAYERS IN HYPEREUTECTIC SILUMIN ALLOYS UNDER ELECTRON-ION-PLASMA TREATMENT

Elizaveta Petrikova<sup>1)</sup>, Yurii Ivanov<sup>1)</sup>, Anton Teresov<sup>1)</sup>, Vitalii Shymanskii<sup>2)</sup>

Institute of High Current Electronics, SB RAS, 2/3 Akademicheskoy Ave., 634055 Tomsk, Russia

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,

elizmarkova@yahoo.com, yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shymaniskiv@mail.ru

Obtaining of fundamental knowledge about the formation regularities of structural-phase state of hypereutectic silumin subjected to complex electron-ion-plasma treatment, combines the deposition of a ZrTiCu film with a thickness of 0.5  $\mu$ m followed by irradiation with a high-intensity pulsed electron beam is the aim of this work. Material under study is hypereutectic composition silumin with silicon content of (22-24) wt.%. The structural-phase state and properties modification of the silumin surface layer was carried out by the method of "surface alloying", implemented in a single vacuum cycle during the formation of the "film / substrate" system by electric arc plasma-assisted sputtering of two cathodes of the Zr and Ti-12% Cu composition, followed by intense pulsed electron beam treatment at the "COMPLEX" setup (HCEI SB RAS). The "film / substrate" system irradiation with an intense pulsed electron beam made it possible to form, due to ultrahigh crystallization rates and subsequent cooling ( $10^5$ - $10^6$  K / s), a thin surface layer with a submicro-nanoscale multi-element multi-phase structure with high values of microhardness and wear resistance.

**Keywords:** hypereutectic silumin; plasma; pulsed electron beam; «substrate-film» system; alloying, structure; properties.

### Введение

Силумины широко применяются в промышленности, однако, в значительной

мере для материалов, работающих в условиях трения, особое значение приобретают физические и прочностные характери-

стики поверхностного слоя. Общим недостатком всех известных подходов упрочнения поверхности является повышенная хрупкость модифицированного поверхностного слоя, что является причиной интенсивного разрушения упрочненной поверхности, приводящего к образованию глубинных трещин, существенно ускоряющих процесс разрушения основного материала. Принципиально важным критерием формирования модифицированного поверхностного слоя является отсутствие резкого раздела между наноструктурированным слоем и основным объемом материала, что позволяет обеспечивать демпфирующие свойства наноструктурированного слоя по отношению к основному объему при внешних воздействиях, предотвращая преждевременное зарождение и распространение с поверхности в объем материала хрупких микротрещин.

Облучение силумина интенсивным импульсным электронным пучком, как показали ранее выполненные исследования, позволяет путем многократного плавления поверхностного (толщиной в сотни микрометров) слоя образца сформировать плотный (беспористый) поверхностный слой, имеющий субмикро- наноразмерную структуру, обладающую вследствие этого повышенными служебными характеристиками [1]. Дополнительное легирование материала, осуществляемое путем напыления тонкой пленки и облучения интенсивным импульсным электронным пучком, проводимое в едином вакуумном цикле, предоставляет возможность сформировать в поверхностном слое высокоплотную многофазную многоэлементную, субмикро- наноразмерную структуру, упрочненную наноразмерными включениями вторых фаз (силициды, алюминиды, интерметаллиды) [1]. Последнее является дополнительным механизмом повышения служебных характеристик материала.

Анализ научной литературы о проведенных экспериментах показывает, что существует реальная возможность элек-

тронно-пучкового упрочнения алюминиевых сплавов. Показано, что, изменяя параметры обработки поверхности, можно управлять характеристиками легированного слоя: размерами частиц вторых фаз и концентрацией легирующих элементов, размерами зерен матрицы и дефектной субструктурой, механическими (микро- твердость), трибологическими (износостойкость, коэффициент трения) и многими другими свойствами материала [2-7].

В настоящей работе анализируются экспериментальные результаты, полученные при исследовании фазового состава, дефектной субструктуры, трибологических и механических свойств поверхностного слоя силумина заэвтектического состава, подвергнутого комплексной электронно-ионно-плазменной обработке, сочетающей нанесение пленки ZrTiCu (толщина пленки 0.5 мкм) с последующим облучением высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

### Материалы и методы исследования

Образцы сплава Al-(22-24)% Si, являющегося объектом исследования, имели форму пластинок размерами 15x15x5 мм. Комплексную обработку поверхности образцов осуществляли на установке «КОМПЛЕКС», позволяющей генерировать электронные пучки в импульсном режиме, обладающие следующими характеристиками: энергия ускоренных электронов до  $U = 25$  кэВ, плотность энергии пучка электронов до  $E_s = 80$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса пучка электронов  $\tau = (30-200)$  мкс, частота следования импульсов до  $f = 15$  с<sup>-1</sup>, остаточное давление рабочего газа (аргон, азот) в камере (0,02-0,03) Па, осуществлять напыление тонких пленок различного элементного состава, проводить насыщение поверхностного слоя материала ионами азота, кислорода, бора, углерода. Пленки элементного состава ZrTiCu наносили с вариацией по составу циркония: Zr-50%, (Ti-12%Cu)-50% (режим 1), Zr-70%, (Ti-12%Cu)-30% (режим 2). Обработку образцов силумина и



системы «пленка / подложка» осуществляли электронным пучком с параметрами 18 кэВ, (10-40) Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0.3 с<sup>-1</sup>, давление рабочего газа (аргон) 0.02 Па. Исследования структуры и элементного состава силумина осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав изучали методами рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuK $\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава выполняли с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Свойства поверхностного слоя характеризовали микротвердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0.5 Н) и износостойкостью. Трибологические испытания образцов силумина осуществляли в условиях сухого трения по схеме «диск – штифт» на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, диаметр трека составлял 4 мм, скорость вращения – 2.5 см/с, нагрузка 5 Н, дистанция до остановки 200 м. Износостойкость поверхностного слоя рассчитывали после профилометрии образовавшегося трека.

### Результаты и их обсуждение

Методами сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности, формирующейся в результате высокоскоростного охлаждения системы «пленка (Zr-50%-TiCu 50%) / (силумин) подложка» (режим 1) и «пленка (Zr-70%-TiCu 30%) / (силумин) подложка» (режим 2), обработанной импульсным электронным пучком. Видно, что в режиме (1) идет более интенсивное плавление поверхностного слоя образцов (рис. 1а), в то время как в режиме (2) наблюдается лишь частичное разрушение покрытия (рис. 1б). Это очевидно связано с более высокой температурой плавления циркония. В режимах с плотностями энергии (25-40 Дж/см<sup>2</sup>) фиксируется полное плав-

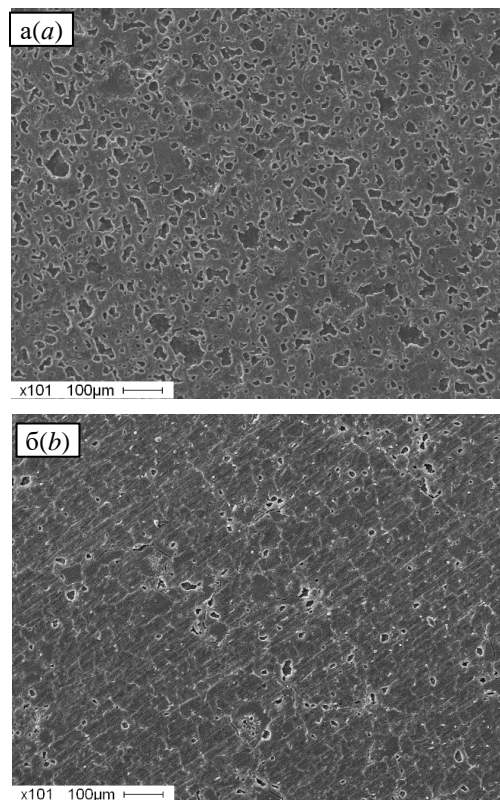


Рис. 1. Структура заэвтектического силумина после облучения импульсным электронным пучком (10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (а – режим напыления 1; б – режим напыления 2). Сканирующая электронная микроскопия  
Fig. 1. Structure of hypereutectic silumin after irradiation with a pulsed electron beam (10 J / cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses) (a - deposition mode 1, b - deposition mode 2). Scanning electron microscopy

ление системы ZrTiCu-AlSi в обоих случаях (в покрытиях с большим и меньшим содержанием циркония). При плотности энергии пучка электронов 25 и 40 Дж/см<sup>2</sup> происходит выглаживание поверхности образцов и формирование структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации (рис. 2а, б).

Исследования, выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа, показали, что по мере увеличения плотности энергии пучка электронов в поверхностном слое возрастает концентрация алюминия и снижается концентрация циркония и титана, что свидетельствует о перемешивании системы «пленка-подложка».

Исследования фазового состава системы «покрытие/подложка» проводили методами рентгеноструктурного анализа

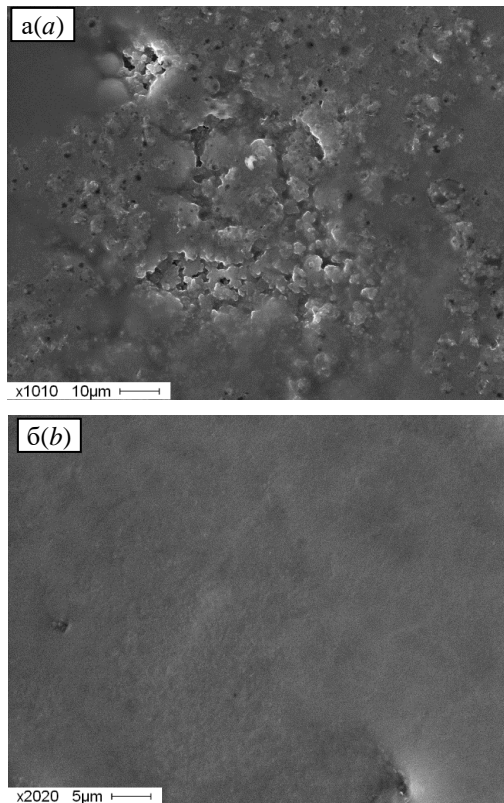


Рис. 2. Структура заэвтектического силумина после облучения импульсным электронным пучком (25 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (а), (40 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (б)

Fig. 2. Structure of hypereutectic silumin after irradiation with a pulsed electron beam (25 J / cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses) (a), (40 J / cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses) (b)

(дифрактометр XRD 6000). Рентгенофазовый анализ образцов системы «пленка (ZrTiCu) / (силумин) подложка» до обработки импульсным электронным пучком выявил следующие различия в состоянии пленки после напыления по режимам (1) и (2). А именно, при напылении пленки соответственно режиму (1) цирконий присутствует в двух кристаллических модификациях (ГПУ и ОЦК), в то время как при напылении пленки в режиме (2) наблюдается только ГПУ модификация циркония (рис. 3). Дифракционные максимумы слабой интенсивности, присутствующие на полученных рентгенограммах, могут быть отнесены к фазам на основе примесных элементов, характерных для исследуемого силумина. Согласно, такими фазами могут быть: Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni, Al<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Mg<sub>3</sub>Fe.

Установлено, что обработка силумина

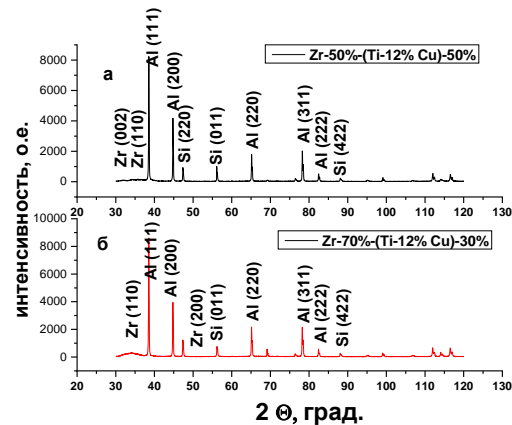


Рис. 3. Рентгенограмма системы сплав Al-Si (22-24) % Si (подложка) / ZrTiCu (пленка), а – режим напыления 1, б – режим напыления 2  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the Al-Si (22-24) % Si alloy (substrate) / ZrTiCu (film) system, a - deposition mode 1, b - deposition mode 2

сопровождается формированием материала, твердость которого плавно снижается по мере удаления от поверхности образца. Анализируя результаты, представленные на рис. 4, можно отметить, что максимального значения (2.1 ГПа) величина твердости силумина достигает на поверхности образца, обработанного импульсным электронным пучком в режиме 10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп. Учитывая, что в исходном состоянии микротвердость силумина составляет ~1.0 ГПа, можно констатировать, что электронно-пучковая обработка системы «пленка (ZrTiCu) / (силумин) подложка» приводит к увеличению твердости материала в ~2.0 раза.

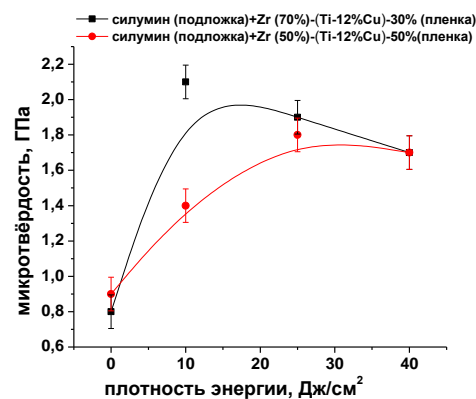


Рис. 4. Зависимость микротвердости модифицированного слоя силумина от плотности энергии пучка электронов

Fig. 4. Dependence of the value of microhardness on the mode of irradiation of the silumin with an electron beam

Выполнен анализ трибологических (износостойкость, коэффициент трения) свойств поверхностного слоя силумина, обработанного импульсным высокоинтенсивным электронным пучком (рис. 5). Показано, что в режиме облучения 10 Дж/см<sup>2</sup>; 200 мкс; 3 имп.; 0.3 Гц скорость изнашивания уменьшается силумина в ~4.0 раза; коэффициент трения снижается в ~1.3 раза.

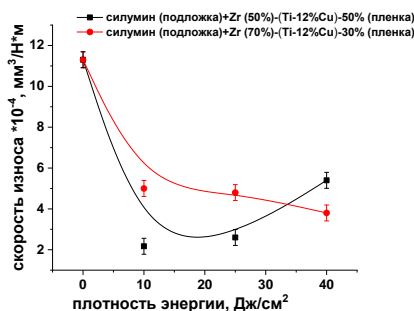


Рис. 5. Зависимость скорости износа модифицированного слоя силумина от плотности энергии пучка электронов

Fig. 5. Dependence of the wear rate of the modified silumin layer on the energy density of the electron beam

## Заключение

Методами СЭМ и рентгеноструктурного анализа, путем определения механических и трибологических свойств проведены исследования системы «пленка (ZrTiCu) / (силумин) подложка», сформированной на силумине заэвтектического состава (Al-(22-24)%Si) электронно-ионно-плазменным методом на установке «КОМПЛЕКС» (ИСЭ СО РАН). Выявлен оптимальный режим модифицирования. Установлено, что комплексное модифицирование силумина, сочетающее электродуговое плазменно ассистированное напыление металлической многокомпонентной пленки двух составов (Zr-50%, (Ti-12%Cu)-50%) и (Zr-70%, (Ti-12%Cu)-30%), с последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком приводит к увеличению микротвердости материала в ~2.0 раза, а износостойкости ~4.0 раза; снижению коэффициента трения в ~1.3 раза.

Работа выполнена при финансовой под-

держке гранта РФФИ (проект №19-52-04009).

## Библиографические ссылки

1. Koval N.N. and Ivanov Yu.F. Complex electron-ion-plasma processing of aluminum surface in a single vacuum cycle. *Russian Physics Journal* 2019; 62: 1161-1170.
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. *J. of Light Metals* 2001; 1(4): 199-218.
4. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Ковалю и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ; 2016. 312 с.
5. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М: Metallurgiya; 1979. 640 с.
6. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. Москва: МИСиС; 2010. 511 с.
7. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001; 1(4): 199-218.

## References

1. Koval N.N. and Ivanov Yu.F. Complex electron-ion-plasma processing of aluminum surface in a single vacuum cycle. *Russian Physics Journal* 2019; 62: 1161-1170.
2. Belov N.A. Fazovyy sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminiyevykh spлавov. [Phase composition of industrial and advanced aluminum alloys]. Moskva: MISiS; 2010. 511 p. (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 povorkhnosti tsvetnykh metallov i spлавov [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.
5. Mondol'fo L.F. Struktura i svoystva alyuminiyevykh spлавov. [Structure and properties of aluminum alloys]. Moskva: Metallurgiya; 1979. 640 p. (In Russian).
6. Belov N.A. Fazovyy sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminiyevykh spлавov. [Phase composition of industrial and advanced aluminum alloys]. Moskva: MISiS; 2010. 511 p. (In Russian).
7. Makhloufe M.M., Guthy H.V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *J. of Light Metals* 2001; 1(4): 199-218.

## ВЛИЯНИЕ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЯ

В.А. Пилипенко<sup>1)</sup>, В.А. Солодуха<sup>1)</sup>, В.А. Горушко<sup>1)</sup>,  
А.А. Омельченко<sup>1)</sup>, В.М. Анищик<sup>2)</sup>, В.В. Понарядов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, office@bms.by

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, anishchik@bsu.by

Проведены исследования влияния быстрой термической обработки на оптические характеристики кремния в области Г-точки зоны проводимости в зависимости от типа проводимости кремниевых пластин, уровня их легирования, ковалентного радиуса легирующих примесей, а также ориентации поверхности пластины. Показано, что механическая шлифовка и полировка поверхности кремниевых пластин приводит к формированию на ней нарушенного слоя, изменяющего поверхностный деформационный потенциал и вызывающего изменение оптических характеристик поверхности кремния, наиболее проявляющееся в спектральной области расположения Г-точки зоны проводимости. Установлено, что проведение БТО образцов кремния с высокой концентрацией бора приводит к более значительному уменьшению коэффициента преломления и поглощения, из-за более значительного обеднения поверхности кремния бором в результате диффузионных процессов на границе кремний-двуокись кремния, чем в случае кремния с низкой его концентрацией.

**Ключевые слова:** быстрый термический отжиг; коэффициент поглощения; коэффициент преломления; твердофазная рекристаллизация.

## INFLUENCE OF THE RAPID THERMAL TREATMENT ON THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF SILICON

V.A. Pilipenko<sup>1)</sup>, V.A. Solodukha<sup>1)</sup>, V.A. Gorushko<sup>1)</sup>,  
A.A. Omelchenko<sup>1)</sup>, V.M. Anishchik<sup>2)</sup>, V.V. Ponaryadov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company  
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, office@bms.by

<sup>2)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by

Investigations were conducted of influence of the rapid thermal treatment on the optical characteristics of silicon in the region of the G-point of the conductance area in dependence on the conductance type of silicon wafers, level of their doping, covalent radius of dopants, as well as on orientation of the wafer surface. It was demonstrated, that the afore stated treatment of wafers from the non-working side by means of light pulses during 7 sec. in the argon atmosphere results in reduction of the absorption coefficient and increase of the refraction coefficient in the G-point absorption spectrum area of the conductance zone irrespective of the type of silicon wafers. This is determined by the process of the solid phase re-crystallization of the disrupted layer on the surface of the silicon wafer after the chemical-mechanical polishing of silicon and its purification from any other pollutants.

**Keywords:** rapid thermal treatment; absorption coefficient; refraction coefficient; solid phase recrystallization.

### Введение

Состояние поверхности кремниевых пластин является одним из фундаментальных факторов, определяющих качество и надежность интегральных схем. В связи с этим большое внимание уделяется вопросам ее подготовки перед процессом их формирования. Одним из возможных путей улучшения поверх-

ностных свойств кремния является его твердофазная рекристаллизация после химико-механической полировки с использованием быстрой термической обработки импульсами секундной длительности. Важными параметрами, несущими информацию о состоянии поверхности кремниевой пластины, являются ее оптические характеристики, а именно, коэффициент

преломления и коэффициент поглощения, которые наиболее чувствительны к наличию на ней нарушенного слоя в спектральной области, соответствующей  $\Gamma$ -точке зоны проводимости, являющейся точкой сингулярности Ван Хофа, энергия которой составляет 3.43 эВ [1, 2].

### Материалы и методы исследования

В качестве образцов использовались пластины кремния диаметром 100 мм КДБ12 ориентации  $\langle 100 \rangle$ , КДБ10 ориентации  $\langle 111 \rangle$ , КДБ0.005 ориентации  $\langle 100 \rangle$  и КЭС 0.015 ориентации  $\langle 100 \rangle$ , прошедшие стандартную химико-механическую полировку.

Измерения коэффициента преломления и коэффициента поглощения данных образцов проводили в спектральном диапазоне 0.6-6.0 эВ (200-2100 нм) на спектральном эллипсометре UVISEL 2 (Horiba Scientific, Франция). Угол падения светового пучка на образец составлял  $70^\circ$ . Обработка спектров и их визуализация проводилась с использованием программы ORIGIN PRO 2017.

Далее исходные пластины КДБ12 $\langle 100 \rangle$ , КДБ10  $\langle 111 \rangle$  и КЭС0.015  $\langle 100 \rangle$  подвергались химической обработке в растворе плавиковой кислоты, пластина КДБ0.005  $\langle 100 \rangle$  - в растворе плавиковой кислоты + КАРО ( $t=(3\pm 1)$  мин). После химической обработки на данных образцах проводилась быстрая термическая обработка путем облучения световым импульсом с нерабочей стороны пластины в течение 7 с в среде Ar: КДБ12  $\langle 100 \rangle$ , КДБ10  $\langle 111 \rangle$  при температуре отжига  $1025^\circ\text{C}$ , КДБ0.005  $\langle 100 \rangle$  -  $1150^\circ\text{C}$ , КЭС0.015  $\langle 100 \rangle$  -  $1075^\circ\text{C}$ . После завершения процесса быстрой термической обработки на образцах проводился повторный контроль оптических параметров.

### Результаты и их обсуждение

Анализ оптических параметров исходных образцов кремния КДБ12  $\langle 100 \rangle$

и КДБ10  $\langle 111 \rangle$  с различной ориентацией поверхности в области  $\Gamma$ -точки зоны проводимости показал, что для кремния ориентации  $\langle 111 \rangle$  коэффициент поглощения больше, чем для кремния ориентации  $\langle 100 \rangle$  (рис. 1, 2, табл. 1). Это объясняется тем, что плоскости  $\{111\}$  обладают максимальной плотностью упаковки атомов, т. е. кремний ориентации  $\langle 111 \rangle$  имеет более высокую ретикулярную плотность [2].

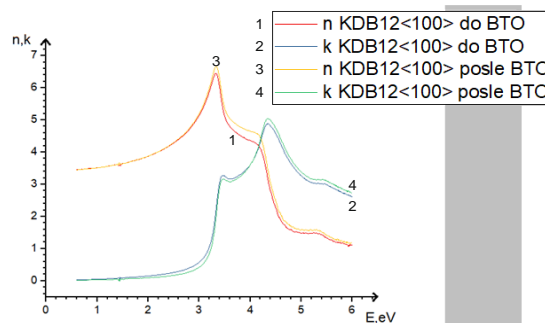


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения и преломления исходного кремния КДБ12  $\langle 100 \rangle$  до и после БТО

Fig. 1. Spectral dependence of the absorption and refraction coefficients of the initial silicon KDB12  $\langle 100 \rangle$  before and after rapid heat treatment

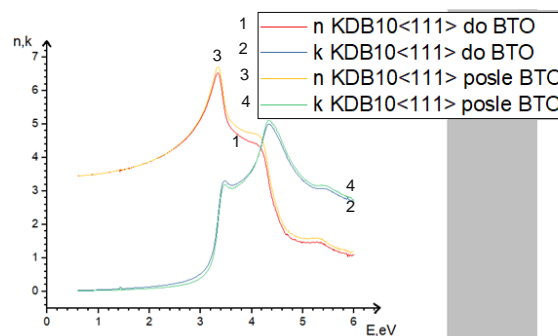


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения и преломления исходного кремния КДБ10  $\langle 111 \rangle$  до и после БТО

Fig. 1. Spectral dependence of the absorption and refraction coefficients of the initial silicon КДБ10  $\langle 111 \rangle$  before and after rapid heat treatment

Исследование поверхности кремниевых пластин после быстрой термической обработки позволило установить, что в области максимума поглощения, соответствующего  $\Gamma$ -точке зоны проводимости Ван Хофа  $M_1$ , имеет место уменьшение коэффициента поглощения и увеличение коэффициента преломления по сравнению с их значениями до быстрой термообработки.



Таблица 1. Сравнение результатов измерений оптических параметров кремниевых пластин до и после БТО

Table 1. Comparison of the results of measurements of the optical parameters of silicon wafers before and after rapid heat treatment

До БТО				
Образец	$k_{\max}$	$n_{\max}$	$E_{\max}$ , eV	$d$ , Å
КДБ12 <100>	3.281	5.413	3.46	17.585
КДБ10 <111>	3.311	5.348	3.48	15.283
КДБ0.005 <100>	3.295	5.331	3.46	20.069
КЭС0.015 <100>	3.283	5.222	3.48	19.285
После БТО				
Образец	$k_{\max}$	$n_{\max}$	$E_{\max}$ , eV	$d$ , Å
КДБ12 <100>	3.168	5.495	3.48	9.949
КДБ10 <111>	3.193	5.549	3.48	8.810
КДБ0.005 <100>	3.102	5.454	3.51	8.691
КЭС0.015 <100>	3.170	5.461	3.49	10.036

Поскольку кремний имеет гранецентрированную кубическую решетку, то ее обратная решетка является объемноцентрированной кубической с первой зоной Бриллюэна в форме усеченного октаэдра. В такой структуре Г-точка обладает полной симметрией куба и любое искажение кристаллической решетки за счет ее деформации под действием напряжений будет приводить к нарушению ее симметрии, а, следовательно, к изменению поглощения кремния в спектральном диапазоне, близком к 3.43 eV, что соответствует прямым переходам сингулярности Ван Хова зоны проводимости. В нашем случае уменьшение коэффициента поглощения в данной области говорит о том, что быстрая термообработка приводит к улучшению структуры поверхностного слоя с рабочей стороны пластины за счет уменьшения действующих в нем напряжений, а, следовательно, и деформации кристаллической решетки. Следует отметить, что данные

изменения более существенны для кремниевых пластин ориентации <111> (табл. 2) из-за ее более высокой ретикулярной плотности.

Таблица 2. Результаты изменений оптических параметров кремниевых пластин

Table 2. Results of changes in the optical parameters of silicon wafers

Образец	Количественное изменение параметров			
	$\Delta k_{\max}$	$\Delta n_{\max}$	$\Delta E_{\max}$ , eV	$\Delta d_{\max}$ , Å
КДБ12 <100>	-0.113	0.082	0.02	-7.636
КДБ10 <111>	-0.118	0.201	0	-6.473
КДБ0.005 <100>	-0.193	0.123	0.05	-11.378
КЭС0.015 <100>	-0.113	0.239	0.01	-9.249

Сравнительный анализ оптических параметров исходных образцов кремния КДБ12 <100> и КДБ0.005 <100> с различной концентрацией легирующей примеси и одинаковой ориентацией поверхности кремния в области Г-точки зоны проводимости показал, что коэффициент поглощения у кремния, высоколегированного бором, больше чем у кремния с низкой концентрацией бора, что обусловлено увеличением деформации кристаллической решетки кремния с ростом дозы его легирования и высоким содержанием точечных дефектов при большой концентрации примеси бора в кремнии.

После проведения быстрой термической обработки данных образцов имеет место уменьшение значений оптических параметров с увеличением концентрации легирующей примеси. Это обусловлено диффузией бора к поверхности, а также обеднением поверхностного слоя из-за его частичного ухода в окружающую среду при высокой температуре. Соответственно для кремния с высокой его концентрацией, несмотря на обеднение поверхностного слоя, деформация кристаллической решетки будет выше а, следовательно, оптические па-



параметры ниже, чем для кремния с более низкой концентрацией бора (рис. 1, 3, табл. 1).

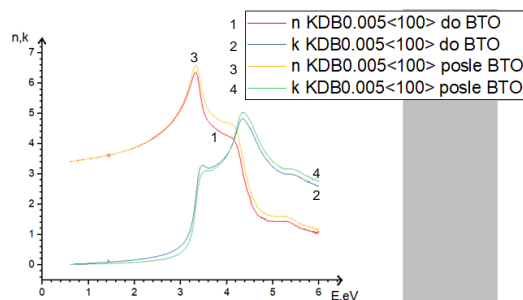


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения и преломления исходного кремния КДБ0.005<100> до и после БТО  
Fig. 3. Spectral dependence of the absorption and refraction coefficients of the initial silicon KDB0.005 <100> before and after rapid heat treatment

Анализ оптических параметров в области Г-точки зоны проводимости исходных образцов кремния КДБ0.005<100> и КЭС0.015<100>, легированных бором и сурьмой, имеющих различную концентрацию легирующей примеси и различный ковалентный радиус показал, что коэффициенты поглощения и преломления у кремния, легированного бором, больше чем у кремния, легированного сурьмой (рис. 3, 4).

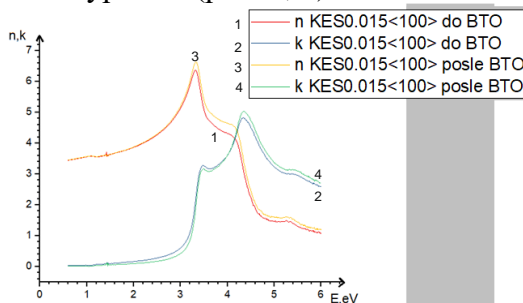


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения и преломления исходного кремния КЭС0.015<100> до и после БТО  
Fig. 4. Spectral dependence of the absorption and refraction coefficients of the initial silicon КЭС0.015 <100> before and after rapid heat treatment

Данный факт обусловлен более высокой концентрацией бора в кремнии ( $N = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) по сравнению с сурьмой ( $N = 2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), что вызывает в первом случае более высокую деформацию кристаллической решетки кремния, а,

следовательно, и более высокие значения коэффициента поглощения и преломления кремния. Несмотря на то, что у сурьмы более высокий ковалентный радиус, его влияние на оптические характеристики кремния значительно ниже, чем влияние концентрации легирующей примеси (ковалентный радиус  $r(\text{B}) = 84.3 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ ,  $r(\text{Sb}) = 139.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ ). Кроме того, кремний, легированный бором, из-за его высокой концентрации имеет более плотную структуру по сравнению с кремнием, легированным сурьмой.

Сравнение оптических параметров в области Г-точки зоны проводимости данных образцов после проведения БТО при температуре порядка  $1100^\circ\text{C}$  показало, что коэффициенты поглощения и преломления у кремния, легированного сурьмой, выше, чем у кремния, легированного бором. Данный факт обусловлен тем, что после проведения БТО происходит перераспределение легирующих примесей, и, следовательно, изменение концентрации примеси на границе раздела фаз кремний – естественный окисел. Так как атом бора имеет меньший в 1.6 раз ковалентный радиус, чем атом сурьмы, а также, соответственно, меньшую массу и коэффициент диффузии у бора гораздо выше, чем у сурьмы ( $\text{B} - 4.4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\text{Sb} - 3.6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $900^\circ\text{C}$ ), то при нагреве атомы бора будут сегрегироваться преимущественно на поверхности границы раздела, частично в естественном окиселе и уходить в окружающую среду. Это будет приводить к уменьшению деформационного поверхностного потенциала кремния, а, следовательно, уменьшению его оптических характеристик. В случае сурьмы, которая остается в структуре кремния и на поверхности границы раздела кремний-естественный окисел, деформационный поверхностный потенциал выше, а, следовательно, выше и его оптические характеристики.

## Заключение

Исследование влияния быстрой термической обработки на оптические характе-

ристики кремния показало, что в области максимума поглощения, соответствующего Г-точке зоны проводимости Ван Хова  $M_1$ , имеет место уменьшение коэффициента поглощения по сравнению с его величиной до быстрой термообработки. Кроме того, для всех образцов наблюдается увеличение коэффициента преломления и уменьшение толщины естественного окисла (почти в 2 раза), что свидетельствует об уменьшении толщины нарушенного слоя на поверхности кремниевой пластины после химико-механической полировки в процессе твердофазной рекристаллизации при БТО и очистке кремния от различного рода загрязнений.

### Библиографические ссылки

1. Наливайко О.Ю. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. В 3 т. Т. 1. Минск: Интегралполиграф, 2013. 704 с.
2. Звероловлев В.М., Лейкин В.Н., Петров В.Б., Эйдельман Б.Л., Чистяков Ю.Д., под ред. Зи С. Технология СБИС, 2 кн., 1 т., Москва, 1986. С. 404.

### References

1. Nalivaiko O.Yu. Basic Technological Processes of Fabrication of Semiconductor Devices and Integrated Circuits on Silicon In 3 volumes, Vol.1. Minsk: Integralpoligraph, 2013. 704 p. (In Russian).
2. Zverolovlev V.M., Leikin V.N., Petrov V.B., Eidelman B.L., Chistyakov Yu.D., under edition of Zi S. VLSI Process Technology, in 2 volumes, Vol. 1, Moscow, 1986. P. 404. (In Russian).

## ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ УГЛЕРОДА

Г.В. Потемкин<sup>1)</sup>, А.Е. Лигачев<sup>2)</sup>, М.В. Жидков<sup>3)</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>4)</sup>,  
Г.Е. Ремнев<sup>1)</sup>, Б.Л. Бобрышев<sup>5)</sup>, В.М. Анищик<sup>6)</sup>, Н.И. Поляк<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия, carbin@yandex.ru

<sup>3)</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия, zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>4)</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия, kolobov@bsu.edu.ru

<sup>5)</sup>Московский авиационный институт им. С. Орджоникидзе, Москва, Россия

<sup>6)</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

С помощью растровой электронной микроскопии исследовано влияние облучения мощным импульсным пучком ионов углерода с плотностью энергии в импульсе 1 и 3 Дж/см<sup>2</sup> на топографию поверхности образцов магния. Показано, что облучение с большей плотностью энергии в импульсе вызывает ее существенное изменение: после воздействия 1 импульсом наблюдается образование кратеров различной формы, после 10 импульсов - формирование волнистой структуры.

**Ключевые слова:** высокоинтенсивные импульсные ионные пучки; магний; растровая электронная микроскопия; топография поверхности; формирование кратеров.

## THE SURFACE TOPOGRAPHY OF MAGNESIUM AFTER IRRADIATION OF POWER HIGH ION BEAM PROCESSING

G.V. Potemkin<sup>1)</sup>, A.E. Ligachev<sup>2)</sup>, M.V. Zhidkov<sup>3)</sup>, Y.R. Kolobov<sup>4)</sup>, G.E. Remnev<sup>1)</sup>,  
B.L. Bobryshev<sup>5)</sup>, V.M. Anishchik<sup>6)</sup>, N.I. Poliakov<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

<sup>2)</sup>A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru

<sup>3)</sup>Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia, zhidkov@bsu.edu.ru

<sup>4)</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia, kolobov@bsu.edu.ru

<sup>5)</sup>Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia

<sup>6)</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

Using scanning electron microscopy, the effect of a powerful pulsed carbon beam with a pulse density of 1 and 3 J/cm<sup>2</sup> on the surface topography of magnesium samples was studied. It is shown that irradiation with a higher energy density in the pulse, its significant change: after exposure to 1 pulse, the formation of craters of various shapes, after 10 pulses - the formation of a wavy structure.

**Keywords:** high-intensity pulsed ion beam; magnesium; scanning electron microscopy; surface topography; craters formation.

### Введение

Магний и его сплавы - одни из активно изучаемых сейчас конструкционных функциональных материалов из-за выгодного сочетания механических свойств и малого удельного веса, а также высокой коррозионной стойкости. Известно, что эксплуатационные свойства изделий из металлических материалов, в том числе

магния и его сплавов, во многом определяются качеством обработки их поверхности и состоянием приповерхностных слоев. Одним из направлений в области создания новых технологий обработки материалов является поверхностная модификация металлов и сплавов мощными импульсными пучками ускоренных ионов (МИП) [1-6].

Первые исследования по обработке металлов на примере инструментальных сплавов мощными импульсным пучком ионов углерода (ускоритель «ТОНУС») были выполнены в НИИ ядерной физики при Томском политехническом институте [1, 2].

Цель данной работы – изучить топографию поверхности магния после его обработки мощным импульсным ионным пучком (МИИП) состоящим преимущественно из ионов углерода (70% углерода, 30% водорода).

### Результаты эксперимента

Облучались образцы технически чистого магния прямоугольной формы, размером 10x10 мм, поверхность которых предварительно подвергалась механической шлифовке и полировке до «зеркального блеска» на установке LaboPol-5 (Struers).

Облучение проводили на ускорителе «ТЕМП-4М», работающем в двухимпульсном режиме [7]. Несепарированный поток частиц вакуумного диода с магнитной изоляцией «ТЕМП-4М» представляет собой смесь  $C^{n+}$  (в основном  $C^+$ ) и нейтронов  $C^n$ .

Параметры ионного потока: энергия однозарядных ионов углерода - 250 кэВ, длительность импульса - 100 нс, плотность энергии в импульсе  $J$  и число импульсов  $D$  приведены в таблице.

Таблица. Параметры облучения образцов магния  
Table. Irradiation parameters of magnesium samples

$J$ , Дж/см <sup>2</sup>	1	1	3	3
$D$ , имп.	1	10	1	10

Топография поверхности образцов магния после воздействия МИИП (рис. 1, 2) исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG.

В результате воздействия ионного пучка наблюдаются следующие изменения: поверхность становится неоднородной, приобретает развитый рельеф. Характер

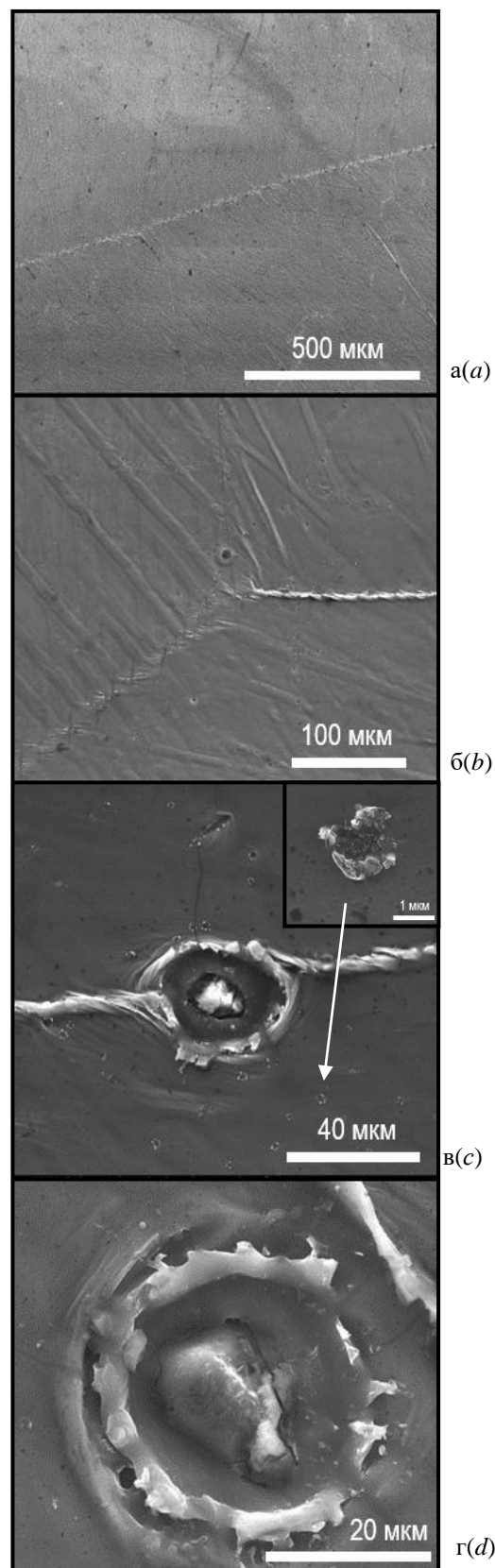


Рис.1 Поверхность магния после МИИП (3 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс)

Fig. 1. Magnesium surface after HPIB (3 J/cm<sup>2</sup>, 1 pulse)



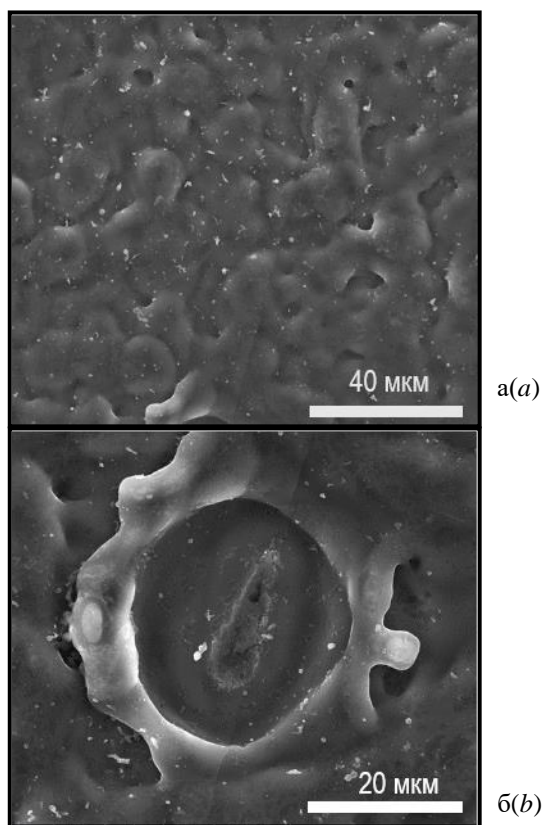


Рис. 2. Поверхность магния после МИИП (3 Дж/см<sup>2</sup>, 10 импульсов)  
Fig. 2. Magnesium surface after HPIB (3 J/cm<sup>2</sup>, 10 pulse)

рельефа свидетельствует о том, что в зоне действия ионного пучка происходит нагрев материала мишени, его плавление, кипение, разлет части материала с поверхности, а затем быстрое затвердевание.

Обнаружено, что на поверхности магния формируются кратеры, имеющие преимущественно сферическую форму (рис. 1в, г). Образуется также бруствер, который состоит из значительного объема брызг магния, застывших во время окончания действия МИИП на его поверхность (рис. 1в, вставка). Некоторые кратеры имеют несколько концентрических окружностей (рис. 1г). Образовавшиеся при этом кратеры со средним диаметром около 30 мкм имеют классический вид: осевую симметрию, округлые края, бруствер и купол внутри дна кратера (рис. 1г).

Нелинейный процесс взаимодействия мощного потока заряженных частиц с веществом мишени и последующая кри-

сталлизация расплава в сильно неравновесных условиях являются причиной модификации поверхностного слоя облучаемого материала. При определенной поверхностной плотности мощности падающего потока ионов и числа импульсов от 6 до 10 микровыступы рельефа поверхности подвергаются расплавлению, образуются области жидкого металла, которые в результате высокоскоростного затвердевания и формируют поверхность с минимальным числом кратеров, изображение которой представлено на рис. 2а.

### Заключение

Показано, что воздействие мощным ионным пучком (70% углерода, 30% водорода) на поверхность магния приводит к формированию в модифицированном слое кратеров различной формы (при воздействии 1 импульсом), что может быть связано с наличием неоднородностей плотности пучка ионов в импульсе, и волнистой структуры (при воздействии 10 импульсами), возникающей в результате сверхбыстрой кристаллизации жидкого приповерхностного слоя.

### Библиографические ссылки

1. Логачев Е.И., Ремнев Г.Е., Усов Ю.П. Ускорение ионов из взрывоэмиссионной плазмы. *Письма в журнал технической физики* 1980; 6(22): 1404-1406.
2. Диденко А.Н., Кузнецов Б.И., Ремнев Г.Е. Исследование влияния облучения сильноточными электронными и ионными пучками на поверхностные свойства инструментальных сталей. В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по применению электронно-ионной технологии в народном хозяйстве, г. Тбилиси. Тбилиси: НИИЭТ; 1981. С. 110-111.
3. Диденко А.Н., Ремнев Г.Е., Лигачев А.Е. Процессы упрочнения и повышения эксплуатационных характеристик сплавов, облученных мощными ионными пучками. В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума по сильноточной импульсной электронике (27-29 мая 1986 г.), г. Томск. Томск: Институт сильноточной электроники СО АН СССР; 1986. С. 163-165.
4. Didenko A.N., Remnev G.E., Chistjakov S.A., Ligachev A.E. Definition of recoil pulse and removal of target mass under effect of high power

beams (HPIB). In the book: Proc. 6-th International conference of high-power particle beams (9-12 June 1986), Kobe, Japan. P. 77-81.

5. Погребняк А.Д., Ремнев Г.Е., Чистяков С.А., Лигачев А.Е. Модификация свойств металлов под действием мощных ионных пучков. *Известия высших учебных заведений. Физика* 1987; 30(1): 52-65.
6. Kovivchak V.S., Panova T.K., Michailov K.A. Surface Structuring of Polycrystalline Magnesium under the Action of High Power Ion Beam of Nano-second Duration. *Technical Physics Letters* 2010; 36(12): 1092-1094.
7. Ремнев Г.Е., Исаков И.Ф., Матвиенко В.М. Источники мощных ионных пучков для практического применения. *Известия высших учебных заведений. Физика* 1998; (4): 92-111.

## References

1. Logachev E.I., Remnev G.E., Usov Yu.P. Uskorenie ionov iz vzryvoemissionnoy plazmy. [Acceleration of ions from explosive-emission plasma]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki* 1980; 6(22): 1404-1406. (In Russian).
2. Didenko A.N., Kuznetsov B.I., Remnev G.E. Issledovanie vliyaniya oblucheniya sil'notochnymi elektronnyimi i ionnymi puchkami na poverkhnostnye svoystva instrumental'nykh staley. [Investigation of the effect of irradiation with high-current electron and ion beams on the surface properties of tool steels]. V kn.: Tezisy dokladov Vsesoyuznoy konferentsii po primeneniyu elektronno-ionnoy tekhnologii v narodnom khozyaystve, g. Tbilisi. Tbilisi: NIET; 1981. С. 110-111. (In Russian).
3. Didenko A.N., Remnev G.E., Ligachev A.E. Protsessy uprochneniya i povysheniya ekspluatatsionnykh kharakteristik splavov, obluchennykh moshchnymi ionnymi puchkami. [Processes of hardening and improving the operational characteristics of alloys irradiated with powerful ion beams]. V kn.: Tezisy dokladov VI Vsesoyuznogo simpoziuma po sil'notochnoy impul'snoy elektronike (27-29 maya 1986 g.), g. Tomsk. Tomsk: Institut sil'notochnoy elektroniki SO AN SSSR; 1986. S. 163-165. (In Russian).
4. Didenko A.N., Remnev G.E., Chistjakov S.A., Ligachev A.E. Deffinition of recoil pulse and removal of target mass under effect of high power beams (HPIB). In the book: Proc. 6-th International conference of high-power particle beams (9-12 June 1986), Kobe, Japan. P. 77-81.
5. Pogrebnyak A.D., Remnev G.E., Chistyakov S.A., Ligachev A.E. Modifikatsiya svoystv metallov pod deystviem moshchnykh ionnykh puchkov. [Modification of the properties of metals under the influence of powerful ion beams]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 1987; 30(1): 52-65. (In Russian).
6. Kovivchak V.S., Panova T.K., Michailov K.A. Surface Structuring of Polycrystalline Magnesium under the Action of High Power Ion Beam of Nano-second Duration. *Technical Physics Letters* 2010; 36(12): 1092-1094.
7. Remnev G.E., Isakov I.F., Matvienko V.M. Istochniki moshchnykh ionnykh puchkov dlya prakticheskogo primeneniya. [Sources of powerful ion beams for practical use]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 1998; (4): 92-111. (In Russian).



## МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ВЫСОКОЙ ДОЗОЙ ИОНОВ МАРГАНЦА

А.С. Сорока<sup>1)</sup>, Ю.А. Бумай<sup>2)</sup>, В.И. Головчук<sup>1)</sup>,  
М.Г. Лукашевич<sup>1)</sup>, В.Б. Оджаев<sup>1)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

В диапазоне длин волн 200-3000 нм исследованы оптические характеристики (пропускание и отражение) тонких (40 мкм) пленок полиимида, имплантированных высокой дозой ионов марганца ( $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>). Уменьшение пропускания имплантированными пленками обусловлено карбонизацией приповерхностного слоя пленки, и формированием в нем магнийсодержащих включений. Определенный методом моделирования показатель преломления модифицированных пленок при данных дозах имплантации равен  $n = 2.6$  и  $n = 1.27$ .

**Ключевые слова:** пленка; полиимид; имплантация; ион; марганец; пропускание; отражение.

## MODIFICATION OF OPTICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH HIGH DOSE OF MANGANESE IONS

Aleksandra Soroca<sup>1)</sup>, Victoria Golovchuk<sup>1)</sup>, Yuri Bumai<sup>2)</sup>,  
Mikhail Lukashevich<sup>1)</sup>, Vladimir Odzhaev<sup>1)</sup>, Rustam Khaibullin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

<sup>2)</sup>Belarusian National Technical University,  
65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, bumai@tut.by

<sup>3)</sup>Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia

In the wavelength range of 200-3000 nm, the transmittance and reflectivity of thin (40  $\mu$ m) polyimide films implanted with a high dose of  $5 \cdot 10^{16}$  and  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> manganese ions with an energy of 40 keV at a current density in the ion beam of 4  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> have been investigated. It is shown that the implantation of polyimide films with a high dose of metal ions leads to a decrease in transmission more than 50% due to carbonization of the near-surface layer and the formation of metal inclusions. The gane intensities of the reflection bands at  $\lambda_1 \approx 240$  nm and  $\lambda_2 \approx 305$  nm have been observed at the light incidence on the non-implanted side. Based on a two-layer model the refractive index of the modified layer was determined for these implantation doses  $n = 2.6$  and  $1.27$  respectively.

**Keywords:** film; polyimide; implantation; ion; manganese; transmission; reflection.

### Введение

Синтез наночастиц различных металлов в прозрачных диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств таких материалов представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1-2], позволяя создавать как не магнитные, так и магнитные прозрачные проводящие композиционные матери-

алы. Известно, что высокодозная имплантация ионов металлов в полимерные пленки приводит не только к карбонизации приповерхностного слоя полимера [3], но и к формированию в нем металлических наноразмерных включений [4].

В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения пленок полиимида (ПИ), имплантирован-

ных высокой дозой ионов марганца, с целью изучения влияния карбонизации при поверхностного модифицированного слоя и формирования в нем марганецсодержащих включений на его оптические свойства.

### Методика эксперимента

Однозарядные ионы  $Mn^+$ , ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы высокой дозой  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в пленки ПИ –  $(C_{22}H_{10}O_5N_2)_n$  толщиной 40 мкм при плотности ионного тока в пучке  $j = 4$  мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Толщина модифицированного слоя достигает 150 нм [5]. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHONON RT. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания изучались при нормальном падении света, а отражения - при угле падения  $8^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости пропускания исходной и имплантированных ионами  $Mn^+$  с энергией 40 кэВ дозами  $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$  и  $D_2 = 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока в пучке 4 мкА/см<sup>2</sup>, измеренные при падении света на имплантированную сторону. Коэффициент пропускания имплантированных пленок так же, как и имплантированных ионами никеля [6], практически не зависит от геометрии измерения. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения  $\pi$ -электронной системы полимера, наблюдается при  $\lambda \approx 500$  нм. В исходной пленке величина коэффициента пропускания близка к 80% и в области прозрачности он практически не зависит от длины волны до  $\lambda \approx 2000$  нм, т.е. до ближней ИК области и начала поглощения межатомами связями полимера. Имплантация приводит к уменьшению интегрального коэффициента пропускания более чем на 50% и, кроме того, увеличивается

вплоть до  $\lambda \approx 2500$  нм. Некоторое увеличение интегрального коэффициента пропускания при максимальной дозе  $D_2$  (кривая 3) может быть обусловлено уменьшением толщины пленки из-за испарения при наборе большей дозы или реструктуризацией приповерхностного модифицированного слоя в процессе набора дозы.

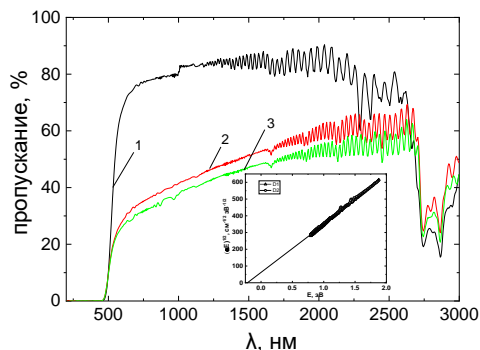


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону.  $D$ , см<sup>-2</sup>: 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$ . На вставке показана спектральная зависимость в координатах Тауца

Fig. 1. Spectral dependence of the transmission of the initial (1) and implanted polyimide films with manganese ions when light is incident on the implanted side.  $D$ , cm<sup>-2</sup>: 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$ . The inset shows the spectral dependence in Tauc coordinates

Уменьшение пропускания имплантированных пленок обусловлено формированием в приповерхностном слое на длине пробега имплантированных ионов углеродных включений, увеличением концентрации имплантированного металла в этой области пленки и формированием его включений.

На спектральной зависимости пропускания исходной пленки отчетливо наблюдаются две близкие пары узких полос поглощения при  $\lambda \approx 2295$  и  $\lambda \approx 2370$ , а также  $\lambda \approx 2750$  и  $\lambda \approx 2860$  нм. Можно видеть, что в имплантированных пленках первые полосы практически не наблюдаются, в то время как интенсивность вторых не изменяется. Следует отметить провал в спектральном диапазоне при  $\lambda \approx 2855$  нм, что может свидетельствовать об уменьшении отражения из-за поглощения полимером в этом спектральном диапазоне при отраже-

нии от границы раздела модифицированный слой – не модифицированная часть полимерной пленки.

Край оптического поглощения неупорядоченных углеродных систем описывается в рамках представлений, разработанных Тауцем. Можно видеть, что спектральная зависимость пропускания в координатах Тауца хорошо линейаризуется, однако ее экстраполяция на ось энергий дает отрицательную величину оптической щели с величиной около 0.4 эВ, что не позволяет оценить размер формирующихся в приповерхностном слое углеродных кластеров. Отметим, что в различных полимерах, имплантированных как ионами неметаллов и металлов наблюдались разные щели Тауца [6, 7]. Отрицательную величину щели Тауца в имплантированных ионами металлов полимерах обычно связывают с формированием металлических включений имплантированных ионов или их оксидов, а также формированием включений по типу металлическое ядро- углеродная оболочка.

На рис. 2 и 3 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения исходной и имплантированных пленок при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно. Увеличение отражения в исходной пленке при длинах волн, больших чем  $\lambda > 500$  нм, вызывается дополнительным вкладом в отражение от обратной стороны пленки, т.е. от границы раздела полимер-воздух, так как при этих длинах волн пленка ПИ становится прозрачной. Как видно, имплантация ионов  $Mn^{+}$  приводит к сильной трансформации спектральной зависимости отражения от обеих сторон, которые характеризуются широкой полосой отражения с максимумом при  $\lambda \approx 1000$  нм. При этом коэффициент отражения имплантированной стороной (рис. 2) резко увеличивается и достигает максимальной величины при  $\lambda \approx 1000$  нм и уменьшается при больших длинах волн. Для дозы  $D_1$  интегральный коэффициент отражения имплантированной стороной несколько

больше, чем не имплантированной из-за большего коэффициента отражения как углеродных включений в виде аморфного углерода или графитоподобных кластеров [7], так и марганецсодержащих включений по сравнению с исходным полимером [8]. Уменьшение отражения имплантированной стороной при наибольшей дозе может быть связано с формированием включений по типу ядро – углеродная оболочка на завершающей стадии процесса карбонизации приповерхностного слоя.

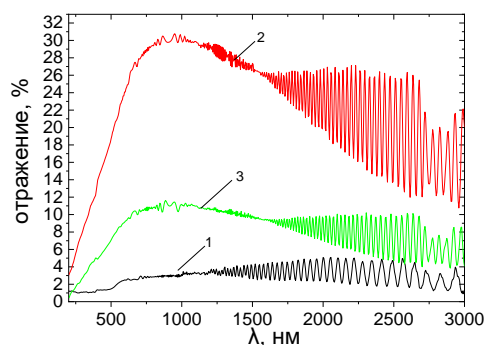


Рис. 2. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону.  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$   
Fig. 2. Spectral dependence of the reflection of the initial (1) and implanted with manganese ions polyimide films when light is incident on the implanted side.  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$

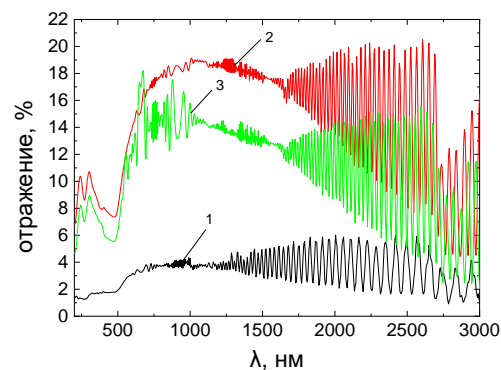


Рис. 3. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок PI при падении света на не имплантированную сторону.  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$   
Fig. 3. Spectral dependence of the reflection of the initial (1) and implanted with manganese ions PI films when light is incident on the non-implanted side.  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$

Отметим резкое увеличение коэффициента отражения неимплантированной сто-

роной только в области прозрачности полимера, а также близость величин интегрального коэффициента отражения при двух дозах имплантации

Уменьшение коэффициента отражения в имплантированных пленках при  $\lambda > 1000$  нм может вызываться увеличением рассеяния света при сравнении размера формирующихся при имплантации включений с длиной волны падающего света. Так, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [9], имплантация пленок полиэтилентерефталата малой дозой ионов магнитных металлов приводит к формированию вытянутых включений, а при дозах больше  $D > 10^{17} \text{ см}^{-2}$  формируется лабиринтоподобная структура с размерами включений до 1 мкм и более.

Для исходной пленки (рис. 2 и 3, кривые 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны, на которую падает свет, наблюдается две слабо выраженные полосы отражения при  $\lambda_1 \approx 240$  нм и  $\lambda_2 \approx 305$  нм, обусловленные особенностями исходной молекулярной структуры полимера [3]. Деструкция приповерхностного слоя полимера при имплантации приводит к отсутствию этих полос в отражении имплантированной стороной (рис. 2), в то время как на спектральной зависимости отражения не имплантированной стороной наблюдается усиление этих полос (рис. 3). Этот эффект наблюдался ранее в пленках полиимида и полиэтилентерефталата, имплантированных как не магнитными: [10];  $\text{Ag}^+$  [6], так и магнитными ионами  $\text{Ni}^+$  [11]. Это подтверждает возможность модификации надмолекулярной структуры ПИ далеко за пределами пробега имплантированных ионов. В этом случае, модификация полимерной структуры может быть обусловлена передачей тепловых или электронных возбуждений, возникающих во время имплантации полимера, на расстояния, превышающие тысячу мономерных звеньев, что может приводить к перестройке метастабильной дефектной структуры, сформированной в приповерхностных областях полимерной пленки при ее

получении.

Для определения показателя преломления модифицированного имплантацией слоя была использована методика, предложенная в [12]. Моделирование проводилось при  $\lambda = 800$  нм с учетом многократных отражений на границах слоев. При моделировании двухслойной структуры проводилось сравнение рассчитанных коэффициентов отражения с экспериментальными значениями при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны, так как интерференционные эффекты в спектрах отражения и пропускания до  $\lambda = 800$  нм не наблюдались. Показатель преломления приповерхностного слоя полиимида, модифицированного имплантацией высокой дозой ионов марганца в области его прозрачности при  $\lambda = 800$  нм и дозах  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  составил  $n = 2.6$  и  $n = 1.27$ , соответственно, что достаточно хорошо согласуется с установленной ранее дозовой зависимостью показателя преломления модифицированного имплантацией ионов серебра приповерхностного слоя полиимида [6] и свидетельствует о доминирующем влиянии углеродной составляющей на формирование оптических характеристик такого композиционного материала.

### Заключение

Высокодозная имплантация ионов  $\text{Mn}^+$  в пленки полиимида приводит к изменению спектральных зависимостей отражения при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности, что обусловлено появлением в приповерхностном модифицированном слое со стороны имплантации углеродных и марганецсодержащих включений. Обнаружено усиление полос отражения при  $\lambda_1 \approx 240$  нм и  $\lambda_2 \approx 305$  нм и падении света на не имплантированную поверхность, связанное с перестройкой надмолекулярной структуры полимера далеко за пределами пробега имплантированных ионов в приповерхностном слое с неимплантированной стороны пленки. Оптическая щель Тауца модифи-

цированного имплантацией ионами марганца ( $D = (0.5-1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) приповерхностного слоя полиимида имеет отрицательный знак, который может быть обусловлен дополнительным формированием в нем марганецсодержащих металлических или его оксидных включений, а определенный моделированием показатель преломления изменяется в интервале  $n = 2.6 - 1.27$ .

### Библиографические ссылки

1. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
2. Gaponenko S.V. Introduction to nanophotonics. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. 484 p.
3. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск, 1998.
4. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation. *Reviews on Advanced Materials Science* 2004; 7(2): 108-125.
5. Mackova A., Malinsky P., Miksova R., Pupikova H., Khaibullin R.I., Slepicka P., et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2014; 325: 89-96.
6. Бумай Ю.А., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Нажим Ф.А., Нуждин В.И., и др. Оптические свойства пленок полиимида, имплантированных ионами серебра. *Материалы, технологии, инструменты* 2010; 15(4): 54-58.
7. Файзрахманова И.А., Базаров В.В., Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона. *Физика и техника полупроводников* 2003; 37(6): 748.
8. Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. СПб., 2010. С. 25.
9. <http://refractiveIndex.info/>
10. Lucashevich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S., Melnikov A.A., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., et al. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation. *The Open Applied Physics Journal*. 2009; (2): 1-5.
11. Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Хайбуллин Р.И., и др. Оптические характеристики композита, полученного имплантацией ионов серебра в полиэтилентерефталат. *ЖПС* 2012; 79(5): 781-787.
12. Бумай Ю.А., Харченко А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Нажим Ф.А., и др. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля. *ЖПС* 2014; (2): 192-196.

### References

1. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
2. Gaponenko S.V. Introduction to nanophotonics. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. 484 p.
3. Ojaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ion implantation of polymers. Minsk, 1998. (In Russian)
4. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation. *Reviews on Advanced Materials Science* 2004; 7(2): 108-125.
5. Mackova A., Malinsky P., Miksova R., Pupikova H., Khaibullin R.I., Slepicka P., et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2014; 325: 89-96.
6. Boomay Yu.A., Valeev V.F., Dolgikh N.I., Lukashevich M.G., Push F.A., Nuzhdin V.I., et al. Optical properties of polyimide films implanted with silver ions. *Materials, technologies, tools* 2010; 15(4): 54-58. (In Russian)
7. Fayzrakhmanova I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L., Khaibullin I.B. Modification of the nanostructure of diamond-like carbon films by bombardment with xenon ions. *Physics and technology of semiconductors* 2003; 37(6): 748.
8. Konshina E.A. Amorphous hydrogenated carbon and its application in optical devices. SPb., 2010: 25-40. (In Russian)
9. <http://refractiveIndex.info/>
10. Lucashevich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S., Melnikov A.A., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., et al. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation. *The Open Applied Physics Journal*. 2009; (2): 1-5.
11. Boomay Yu. A., Lukashevich M.G., Khaibullin R.I., Ojaev V.B. Optical characteristics of the composite obtained by implanting silver ions into polyethylene terephthalate. *ZhPS* 2012; 79(5): 781-787. (In Russian)
12. Boomay Yu.A., Dolgikh N.I., Kharchenko A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I. Optical characteristics of polyimide films implanted with nickel ions. *ZhPS* 2014; (2): 192-196. (In Russian)

## ОТЖИГ СЛОЕВ НАНОПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ НЕКОГЕРЕНТНЫМ ИМПУЛЬСОМ СВЕТА

А.Л. Степанов<sup>1)</sup>, Я.В. Фаттахов<sup>1)</sup>, С.М. Хантимеров<sup>1)</sup>, В.И. Нуждин<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1)</sup>,  
Д.А. Коновалов<sup>1)</sup>, Б.Ф. Фаррахов<sup>1)</sup>, А.М. Рогов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ  
Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

<sup>2)</sup>Казанский федеральный университет,  
ул. Кремлевская 8, 420000 Казань, Россия, [aanstep@kfti.knc.ru](mailto:aanstep@kfti.knc.ru)

Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения установлено, что в результате ионной имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  на поверхности подложек  $c\text{-Ge}$  образуется аморфный пористый слой  $\text{Ag:PGe}$  губчатой структуры, состоящий из нанонитей Ge. Установлено, что отжиг с последовательным возрастанием длительности импульсов от 1 до 5 с приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge от 26 до 35 нм, составляющих гупкоподобную структуру  $\text{Ag:PGe}$ , сформированную ионной имплантацией. Предполагается, что увеличение диаметров нанонитей объясняется механизмом Оствальдовского созревания в нагретых при отжиге образцов. Отжиг с импульсами, превышающими длительность 5 с, приводит к разрушению пористой структуры  $\text{Ag:PGe}$  и испарению Ag из образцов. Наблюдается частичная рекристаллизация имплантированных слоев  $\text{Ag:PGe}$ , подвергнутых отжигу некогерентными импульсами света с длительностью более 1 с.

**Ключевые слова:** нанопористый германий; ионная имплантация; морфология; световой отжиг.

## ANNEALING OF NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS BY INCOHERENT LIGHT PULSE

Andrey L. Stepanov<sup>1)</sup>, Yahia V. Fattakhov<sup>1)</sup>, Sergey M. Khantimerov<sup>1)</sup>, Vladimir I. Nuzhdin<sup>1)</sup>,  
Valery F. Valeev<sup>1)</sup>, Dmitry A. Konovalov<sup>1)</sup>, Bulat F. Farrakhov<sup>1)</sup>, Alexey M. Rogov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia

<sup>2)</sup>Kazan Federal University, 8 Kremlevskaya Str., 420000 Kazan, Russia, [aanstep@kfti.knc.ru](mailto:aanstep@kfti.knc.ru)

It was found that annealing with an increase in the pulse duration to 5 s consequently leads to an increase in the diameters of Ge nanowires from 26 to 35 nm, which constitute an amorphous sponge-like structure of  $\text{Ag:PGe}$  with nanowires formed by ion implantation. It was assumed that the increase in nanowire diameters is explained by the mechanism of Ostwald ripening in samples heated during annealing. Annealing with pulses exceeding 5 s led to the destruction of the porous structure and evaporation of Ag from the samples. Partial recrystallization of the implanted  $\text{Ag:PGe}$  layers annealed by incoherent light pulses with a duration of more 1 s was observed.

**Keywords:** nanoporous germanium; ion implantation; morphology; light annealing.

### Введение

В настоящее время для быстрой и эффективной модификации структуры и свойств различных ионно-имплантированных полупроводниковых материалов широко используются технологии отжига световыми импульсами с различной длительностью ( $\tau$ ). К таким технологиям, отличающимися  $\tau$ , относятся: (1) импульсный лазерный отжиг с  $\tau = 1 - 1000$  нс; (2) отжиг при помощи газораз-

рядных ламп-вспышек (Flash Lamp Annealing - FLA) с  $\tau = 100$  мкс – 100 мс и (3) быстрый термический процесс (Rapid Thermal Processing - RTP), осуществляемый галогеновыми лампами при существенно больших значениях  $\tau = 1-100$  с [1]. Основное различие между данными технологиями в воздействии на полупроводниковый материал заключается в глубине нагрева и модификации поверхностного слоя. В случае RTP достигается



наибольшая глубина.

Одними из интересных объектов, подвергаемых отжигу импульсами некогерентного света, являются тонкие слои нанопористого германия (PGe), сформированные методом ионной имплантации [2]. В работе [2] имплантацией тяжелых ионов  $^{119}\text{Sn}^+$  в подложки монокристаллического  $c\text{-Ge}$  при энергии  $E = 150$  кэВ, плотности тока в ионном пучке  $J = 0.35$  мкА/см<sup>2</sup> и дозах  $D = 1.4 \cdot 10^{15} - 4.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, были сформированы слои Sn:PGe, состоящие из открытых пор колончатой структуры, подобной пчелиным сотам. Данные слои Sn:PGe были использованы для изучения возможностей FLA отжига с  $\tau = 3$  мс. Согласно исследованиям Рамановской спектроскопии, отожженные слои Sn:PGe имели кристаллическую структуру, содержащую сплав GeSn. При этом было высказано предположение, что наблюдаемая рекристаллизация имплантированного слоя происходит вследствие твердофазной эпитаксии. В целом сотовая структура Sn:PGe после FLA отжига сохранялась, хотя и наблюдалось ее разрушение или плавление в локальных местах на поверхности образца. В настоящей работе представлены результаты по RTP отжигу имплантированных слоев Ag:PGe при использовании импульсов света с различной  $\tau$ .

### Материалы и методы исследования

В качестве подложек для ионной имплантации использовались полированные пластины  $c\text{-Ge}$  с проводимостью  $n$ -типа толщиной 0.5 мм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ,  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3. RTP отжиг имплантированных образцов Ag:PGe проводился на модернизированной установке «Импульс-6». Световое воздействие проводилось одиночным импульсом с различным значением  $\tau = 1-9.5$  с. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, а форма

светового импульса отслеживалась фотодиодом. На рис. 1 приведены диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при RTP отжиге. Максимальные значения температуры на поверхности образцов ( $T = 250-950^\circ\text{C}$ ), соответствующие импульсам с различной  $\tau$ , приведены на рис. 1. На приведенных диаграммах прослеживается неоднородная динамика нагрева образцов. Для наиболее короткого импульса света с  $\tau = 1$  с наблюдается резкое возрастание температуры до  $T = 250^\circ\text{C}$  и быстрый ее спад после прекращения светового импульса. Для импульсов света с большей  $\tau$  происходит продолжительное монотонное возрастание и постепенное снижение температуры образца.

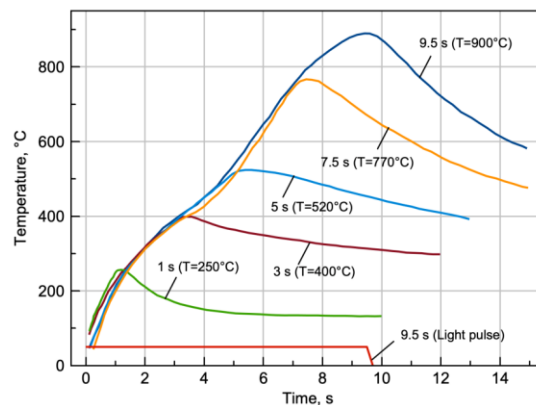


Рис. 1. Диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при RTP отжиге для импульсов света с различной  $\tau$ . В скобках указаны максимальные значения температуры для каждого  $\tau$ . В качестве примера, показана форма светового импульса (Light pulse) с  $\tau = 9.5$  с, измеряемая фотодиодом

Fig. 1. Diagrams of temperature variation of implanted Ag:PGe samples with time during RTP annealing for light pulses with different  $\tau$ . The maximum temperature values for each  $\tau$  are indicated in parentheses. As an example, the light pulse shape with  $\tau = 9.5$  s measured by a photodiode is shown

Исследование морфологии поверхности образцов и энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes).

## Результаты и их обсуждение

СЭМ-изображение поверхности образца Ag:PGe, сформированной имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$ , а также гистограмма распределения диаметров нанонитей Ge ( $\varnothing$ ) по размерам, приведены на рис 2. СЭМ-изображение выглядит схожим с губкоподобными структурами, наблюдаемыми ранее в работах [3, 5]. Как видно из рис. 2, при выбранных условиях ионной имплантации величина  $\varnothing$  составила 26 нм.

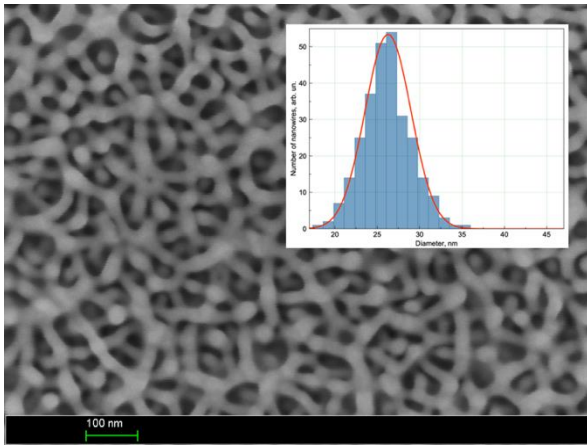


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности *c*-Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$   
Fig. 2. SEM-image of the Ag:PGe sample surface formed by implantation with  $\text{Ag}^+$  ions

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения Ag:PGe слоев после RTP отжига световыми импульсами с  $\tau = 1, 3$  и 5 с, которые вызывали нагрев образцов до  $T = 250, 400$  и  $520^\circ\text{C}$ , соответственно. На всех образцах сохраняется губчатая структура. При этом просматривается динамика монотонного увеличения  $\varnothing = 29, 31$  и 35 нм нанонитей Ge в отожженных образцах.

Наблюдаемая на рис. 3 динамика увеличения  $\varnothing$  нанонитей Ge с повышением температуры образца при RTP отжиге качественно подтверждает механизм Оствальдовского созревания, поскольку при возрастании температуры следует ожидать плавления большего числа нанонитей, в том числе, с более крупными  $\varnothing$ .

Этому способствует понижение температуры плавления Ge относительно величины объемного материала  $T_{\text{Ge}} = 938.25^\circ\text{C}$

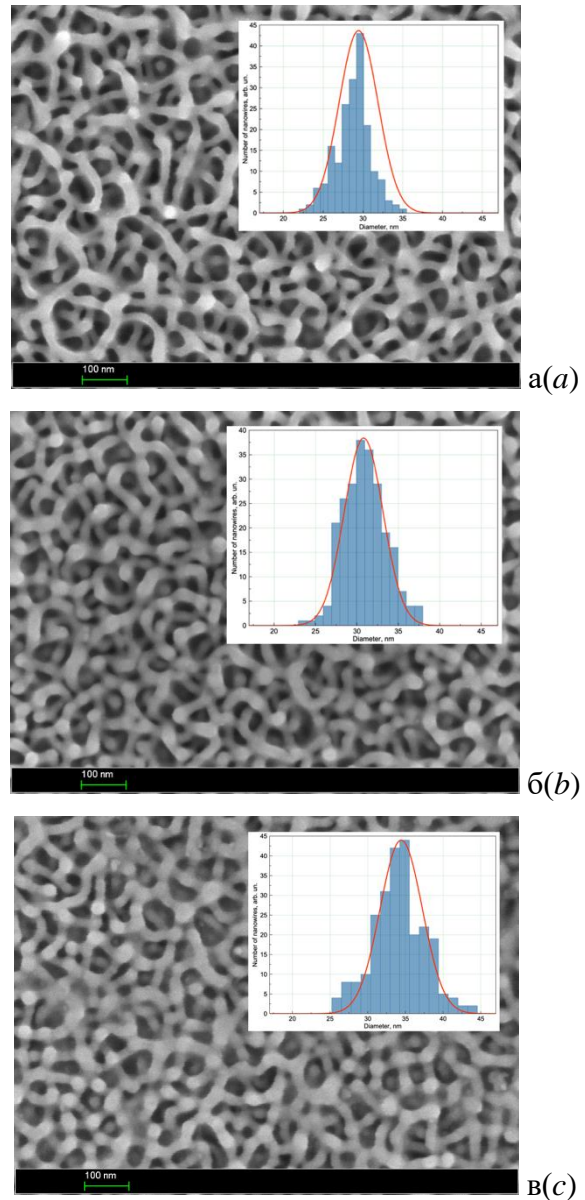


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, повергнутых RTP отжигу световыми импульсами с различными  $\tau$ . (а) 1 ( $T=250^\circ\text{C}$ ); (б) 3 ( $T=400^\circ\text{C}$ ) и (в) 5 ( $T=520^\circ\text{C}$ ) с  
Fig. 3. SEM-images of Ag:PGe sample surfaces after RTP annealing by light pulses with different values of  $\tau$ . (a) 1 ( $T = 250^\circ\text{C}$ ); (b) 3 ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) and (c) 5 ( $T = 520^\circ\text{C}$ ) s

при уменьшении размерности его структуры. Например, в работе [5] экспериментально показано, что температура плавления наночастиц Ge размером 20 нм составляет  $498^\circ\text{C}$ . Поэтому при нагреве слоя Ag:PGe под воздействием светового импульса происходит плавление отдельных наиболее тонких нанонитей. Освободившиеся при этом атомы Ge диффундируют

и встраиваются в структуру неразрушенных нанонитей, увеличивая их  $\varnothing$ .

При использовании светового импульса с  $\tau$  более 5 с, происходит полное плавление губчатой пористой структуры. При достижении температуры  $T=770$  и  $900^\circ\text{C}$ , слой Ag:PGe отсутствует. Поверхность образца представляет из себя чередующиеся микронные по размеру области, схожие с гладкой поверхностью *c*-Ge, окруженные рваными оплавленными террасами.

ЭДС измерения не отожженного Ag:PGe образца указывают на наличие в спектрах линий вблизи 2.5 keV, соответствующих Ag. После проведения RTP отжига с  $\tau = 1$ , 3 и 5 с Ag-пики также присутствуют в ЭДС-спектрах. В то же время, при использовании световых импульсов с более высокими значениями  $\tau$ , Ag в отожженных образцах не регистрируется. Данное обстоятельство указывает на то, что при высоких температурах RTP отжига, помимо процесса плавления происходит интенсивное испарение легирующих атомов с поверхности нагретых образцов, что приводит к потере Ag.

На рис. 4 приведены спектры оптического отражения подложки *c*-Ge, образца Ag:PGe, сформированного ионной имплантацией, а также его поверхности после RTP отжига световыми импульсами с различными  $\tau$ . Спектр исходного *c*-Ge состоит из нескольких полос с максимумами около 276, 564 и 820 нм, соответствующих внутризонным и межзонным электронным переходам. Интенсивность полосы 276 нм характеризует степень кристалличности полупроводникового материала [6]. Имплантация подложки *c*-Ge ионами  $\text{Ag}^+$  приводит к резкому снижению интенсивности полос отражения с максимумами 276 и 564 нм, что указывает на аморфизацию поверхности образца и образование пористого слоя Ag:PGe. Потемнение образца возникает вследствие повышения Релеевского рассеяния структурой Ag:PGe, что также приводит к снижению оптического отражения.

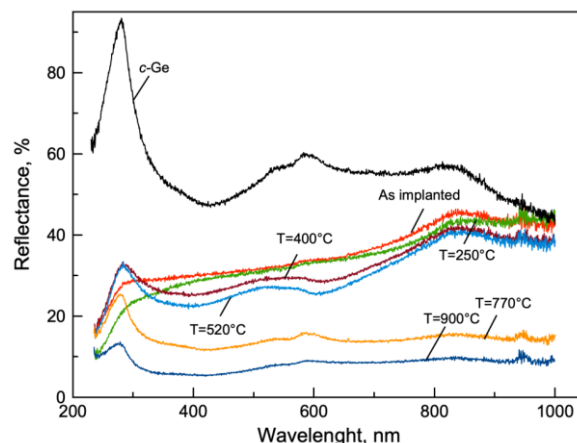


Рис. 4. Спектры оптического отражения подложки *c*-Ge и образцов Ag:PGe до и после RTP отжига  
Fig. 4. Optical reflectance spectra of virgin *c*-Ge wafer, implanted and RTP annealed Ag:PGe samples

RTP отжиг ( $\tau = 1$  с,  $T = 250^\circ\text{C}$ ) образца Ag:PGe приводит к снижению интенсивности оптического отражения в ближней ультрафиолетовой области относительно неотожженного материала, тогда как в другой части оптического диапазона формы спектральных линий практически совпадают. Можно полагать, что наблюдаемое уменьшение отражения происходит вследствие повышенного Релеевского рассеяния света, поскольку, как было показано на рис. 2 и 3а(а),  $\varnothing$  нанонитей Ge увеличился с 26 до 29 нм. Однако, при RTP отжигах ( $\tau = 3$  с,  $T = 400^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 5$  с,  $T = 520^\circ\text{C}$ ) образцов Ag:PGe, в отличие от спектра отражения для  $T = 250^\circ\text{C}$ , наблюдается возрастание интенсивности полосы с максимумом 276 нм примерно на 10 %. Несмотря на увеличение  $\varnothing$  нанонитей Ge до 35 нм (рис. 3с(д)) и сопутствующее этому повышение Релеевского рассеяния, проявляется эффект частичной кристаллизации аморфного имплантированного слоя Ag:PGe, приводящее к росту отражения на коротковолновом участке спектра.

При RTP отжигах ( $\tau = 7.5$  с,  $T = 770^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 9.5$  с,  $T = 900^\circ\text{C}$ ) Ag:PGe образца спектры отражения соответствуют поверхностям без нанонитей Ge (рис. 4), но содержащих микронные террасные образования. Такие крупные образования приводят к смещению спектра Релеевского рассея-

ния света из ультрафиолетовой в длинноволновую область оптического диапазона.

### Заключение

Таким образом, в данной работе обсуждается экспериментальное исследование подложек *c*-Ge, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  и подвергнутых RTP отжигу. Было показано, что в результате ионной имплантации на поверхности *c*-Ge формируется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры с нанонитями. Отжиг с последовательным возрастанием  $\tau$  от 1 до 5 с приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge от 26 до 35 нм, составляющих гупкоподобную структуру Ag:PGe. Отжиг с  $\tau$  более 5 с приводит к разрушению пористой структуры Ag:PGe и испарению Ag из образцов. После RTP отжига с  $\tau = 3-9.5$  с происходит частичная рекристаллизация аморфных имплантированных слоев Ag:PGe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 19-79-10216).

### Библиографические ссылки/ References

1. Prucnal S., Rebohle L., Skorupa W. Doping by flash lamp annealing, *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* 2017; 62: 115-127.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy high dose  $\text{Ag}^+$ -ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
3. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Klimovich I.M., Stepanov A.L. Porous germanium with copper nanoparticles formed by ion implantation *Vacuum* 2019; 166: 84-87.
4. Rogov A.M., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Stepanov A.L. Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Comm.* 2019; 16: 57-60.
5. Lopeandia A.F., Rodríguez-Viejo J., Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in  $\text{SiO}_2$  thin films. *Thermochimica Acta* 2007; 462: 82-87.
6. Liu H., Li S., Sun P., Yang X., Liu D., Ji Y., et al. Study of characterization method of optical constants of germanium thin films from absorption to transparent region, *Mater. Sci. Semiconduct. Processing* 2018; 83: 58-62.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко  
*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1,  
394018 Воронеж, Россия, t.chevychelova@rambler.ru, andzv92@yandex.ru,  
ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru, optichka@yandex.ru*

Данная работа посвящена изучению спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств тиазинового красителя Метиленового Голубого (МВ) в коллоидной смеси с плазмонными наночастицами золота в оболочке из диоксида кремния (Au@SiO<sub>2</sub> NPs). Для коллоидных растворов ассоциатов наблюдалась трансформация контура экстинкции со значительным ослаблением полосы мономеров красителя и соответствующее тушение люминесценции. Методом Z-сканирования с использованием YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм обнаружено усиление обратного насыщенного поглощения, характерного для красителя МВ, что вероятно связано с увеличением скорости интерспиновой конверсии МВ в присутствии наночастиц золота.

**Ключевые слова:** плазмонные наночастицы; тиазинового красители; нелинейная оптика; Z-сканирование.

## INFLUENCE OF PLASMONIC GOLD NANOPARTICLES ON NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF METHYLENE BLUE DYE

T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko  
*Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., Voronezh, 394018, Russia,  
t.chevychelova@rambler.ru, andzv92@yandex.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru,  
smirnov\_m\_s@mail.ru, optichka@yandex.ru*

The paper presents the results on a study of the spectral-luminescent and nonlinear optical properties of thiazine Methylene Blue (MB) dye in the presence of plasmonic gold nanoparticles. Spherical Au nanoparticles with a size of 16 nm, capped with silicon dioxide shell (Au@SiO<sub>2</sub> NPs) with a thickness of up to 10 nm were used in mixtures with MB molecules. Their plasmon peak was at 526 nm. The mixtures were obtained at a concentration ratio of Au@SiO<sub>2</sub> NPs (6.0·10<sup>-9</sup> mol/L) and aqueous solution of MB (2.5·10<sup>-5</sup> mol/L). The extinction spectra of colloidal associates solution demonstrated the transformation of extinction contour with a significant weakening of the dye monomers band and corresponding luminescence quenching. Using Z-scan method with YAG: Nd<sup>3+</sup> laser with 10 ns pulses at 532 nm it was found an increase in the reverse saturated absorption, which is characteristic of MB dye. This effect is probably associated with an increase in the rate of interspin conversion of MB in the presence of gold nanoparticles.

**Keywords:** plasmonic nanoparticles; thiazine dyes; nonlinear optics; Z-scan.

### Введение

Исследование спектрально-люминесцентных свойств гибридных ассоциатов молекул красителей и квантовых точек с наночастицами металлов в последние годы является актуальным благодаря уникальным оптическим свойствам, не характерным компонентам по отдельности [1-6]. Присутствие наночастиц влияет на скорость излучательных и безызлучательных переходов в квантовых точках и молекулах красителей, а также на люминесцентные и абсорбционные свойства [1, 7-9]. В ги-

бридных структурах и коллоидных смесях может устанавливаться плазмон-экситонное взаимодействие в различных режимах связи между компонентами: сильной (расщепление Раби), промежуточной (эффект Фано) и слабой (эффект Парселла) [1, 2], которые позволяют настраивать необходимые оптические свойства. Известны работы, в которых серебряные и золотые наночастицы приводят, как к ослаблению [8-10], так и к усилению [2-4] люминесценции органических красителей. Оказываемое влияние на излучатели обусловило потен-



циальное применение наночастиц благородных металлов в медицине и оптоэлектронике в качестве биомаркеров и сенсоров [5, 11]. Однако остается малоизученным влияние плазмон-экситонного взаимодействия на нелинейно-оптический отклик красителей [12], в частности, на нелинейное поглощение. Ранее нами было представлено исследование свойств красителя эритрозина в ассоциации с наночастицами золота [13].

Данная работа является продолжением исследования гибридных свойств красителей в присутствии плазмонных наночастиц. Здесь приведены результаты по тушению люминесценции красителя Метиленового Голубого в присутствии наночастиц золота, а также усилению нелинейного поглощения под действием 10 нс импульсов на длине волны 532 нм.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов использовали 0.01% раствор золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ , Sigma-Aldrich), 1% раствор цитрат натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , Sigma-Aldrich), 0.035% (3-аминопропил) триэтоксисилан (APTES, Sigma-Aldrich), 0.54 % раствор метасиликат натрия 9-водный ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), 6% раствор гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ), 10% раствор соляной кислоты ( $\text{HCl}$ , Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Синтез сферических Au NPs осуществлялся в рамках метода Туркевича [14]. К 200 мл 0.01% раствора  $\text{HAuCl}_4$  при температуре 100°C добавляли 1.4 мл 1% раствора цитрата натрия, что соответствует соотношению  $\nu(\text{HAuCl}_4):\nu(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$  как 2:1. Полученную смесь кипятили в течение 30 мин при постоянном перемешивании 300 об/мин. Полученный коллоидный раствор имеет насыщенно красный цвет. Размер полученных частиц составлял 16 нм.

Метод наращивания оболочки  $\text{SiO}_2$  в рамках двухступенчатой методики, аналогичной в работе [15], предполагает исполь-

зование APTES в качестве поверхностного лиганда, обеспечивающего связь поверхности Au NPs и основного материала оболочки – метасиликата натрия. Для этого 4 мл предварительно гидролизованного 0.025% водного раствора APTES смешивали со 100 мл раствора коллоидных Au NPs. Рост оболочки оптимален при  $\text{pH}=10$  реакционной смеси, который контролировали 6% раствором  $\text{NaOH}$ . После перемешивания в течение 15 мин на поверхности Au NPs формируется монослой  $\text{SiO}_2$ . Далее в реакционную смесь добавляли последовательно через каждые 2 ч 3, 6, 12, 24 мл 0.54% раствора  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_3)$  и выдерживали 2 суток при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

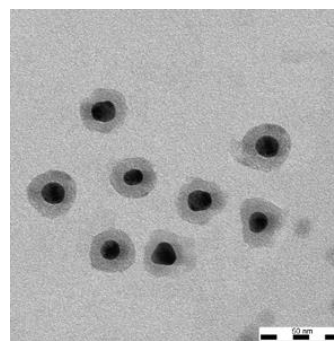


Рис.1. ПЭМ-изображение Au@ $\text{SiO}_2$  NPs  
Fig. 1. TEM image Au @  $\text{SiO}_2$  NPs

Размеры Au@ $\text{SiO}_2$  NPs и толщину оболочки  $\text{SiO}_2$  на ее поверхности определяли с помощью ПЭМ Libra 120 (CarlZeiss, Германия). Исследование спектров оптического поглощения осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean optics).

Методом Z-сканирования [16] исследовались нелинейно-оптические свойства образцов. Лазер YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  генерировал одиночные импульсы длительностью 10 нс частотой повторения 1 Гц на длине волны второй гармоники 532 нм. Излучение фокусировалась сферической линзой с фокусным расстоянием  $f=300$  мм. Кварцевые кюветы толщиной 5 мм, содержащие исследуемые образцы, перемещались вдоль оптической оси z через фокальную плоскость линзы. Использовалась схема в геометрии с открытой апертурой (ОА) для



наблюдения нелинейного поглощения, и с закрытой (СА) позволяющей наблюдать нелинейную рефракцию и нелинейное поглощение одновременно.

### Результаты и их обсуждение

В смесях с молекулами МВ использовали сферические наночастицы золота размером 16 нм в оболочке из диоксида кремния (Au@SiO<sub>2</sub> NPs) с толщиной оболочки 10 нм, плазмонный пик которых находится на длине волны 526 нм (рис. 2а). Смеси получали при соотношении концентраций Au@SiO<sub>2</sub> NPs ( $6.0 \cdot 10^{-9}$  моль/л) и водного раствора МВ ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). На рис. 2 приведены спектральные и нелинейно-оптические свойства Au@SiO<sub>2</sub> NPs и МВ и их смесей при соотношении  $3.2 \cdot 10^3$  и  $7.1 \cdot 10^4$  молекул красителя, приходящихся на одну наночастицу.

В спектрах экстинкции (рис. 2а) наблюдается деградация полосы мономеров МВ, находящаяся на длине волны 660 нм, и трансформация контура спектра. Это может указывать на формирование ассоциатов в растворе.

В спектрах люминесценции обнаружено ослабление полосы мономеров МВ в смесях с Au@SiO<sub>2</sub> NPs. Увеличение концентрации наночастиц приводило к полному тушению люминесценции (рис. 2б). На Z-сканах, полученных в геометрии с закрытой апертурой (СА), наблюдались симметричные относительно фокальной плоскости кривые (рис. 2в), что свидетельствует о сильном нелинейном поглощении, доминирующем над нелинейной рефракцией. Для наночастиц золота наблюдается уменьшение нормализованного пропускания до  $T_{\min}=0.92$ . В присутствии Au@SiO<sub>2</sub> NPs происходит усиление обратного насыщенного поглощения (рис. 2в, синяя кривая), характерного для красителя МВ [17].

Для определения нелинейного показателя поглощения пользовались формулой [18]:

$$T_{SA, RSA}(z) = \left(1 - \frac{q}{2\sqrt{2}}\right) \times \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat}(1+x^2)}\right),$$

здесь  $q = \beta I_0 L_{eff} / (1+x^2)$ ,  $x = z/z_0$ ,  $z_0 = 0.5k(w_0)^2$ ,

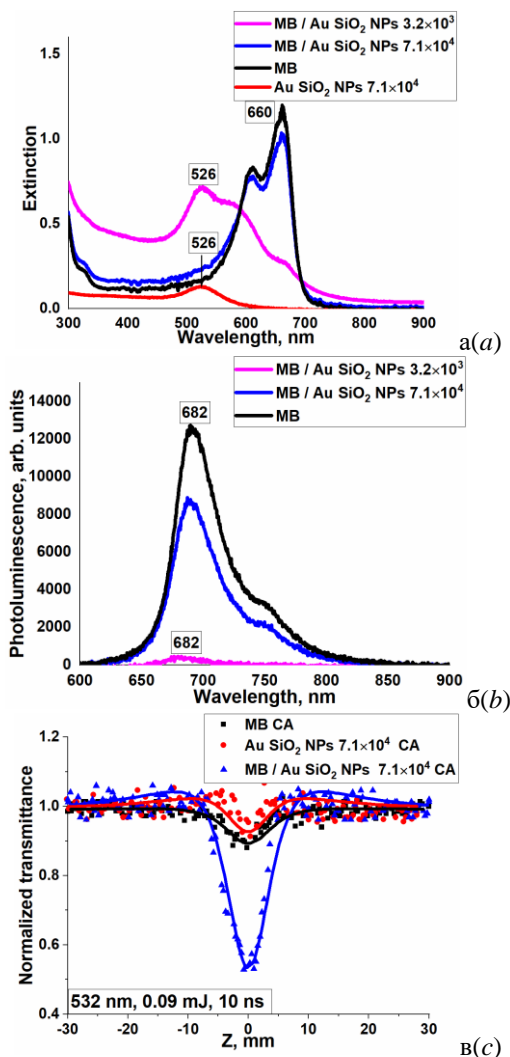


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) и Z-сканы с закрытой апертурой (в) исследуемых образцов

Fig. 2. Absorption (a) and luminescence (b) spectra and closed aperture Z-scans (c) of the studied samples

$k = 2\pi/\lambda$ ,  $w_0=20$  мкм – радиус пучка в перетяжке,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$  – эффективная длина образца,  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения,  $L$  – ширина кюветы,  $\beta$  – нелинейный показатель поглощения,  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости,  $I_{sat}$  – интенсивность насыщения.

Процедура фитирования (сплошные кривые на рис. 2в) позволила определить коэффициенты нелинейного поглощения:  $\beta_{Au@SiO_2 NPs} = 1.05 \times 10^{-8}$  см/Вт,  $\beta_{MB} = 0.90 \times 10^{-8}$  см/Вт и  $\beta_{MB/Au@SiO_2 NPs} = 2.05 \times 10^{-8}$  см/Вт. Таким образом, наблюдается усиление нелинейного поглощения красителя с увеличе-

нием  $\beta$  более чем в 2 раза.

Излучение мономерами MB соответствует синглет-синглетному разрешённому переходу ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Одновременное усиление нелинейного поглощения и тушение люминесценции красителя MB указывает на увеличение константы интерспиновой конверсии (в литературе известна  $k_{isc} = (2-3) \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  – константа скорости интерспиновой конверсии), а также скорости триплет-триплетных переходов в присутствии плазмонных наночастиц в поле наносекундных импульсов [17].

### Заключение

В работе приведены результаты, свидетельствующие о том, что присутствие плазмонных наночастиц может приводить к увеличению скорости интерспиновой конверсии в MB, что проявляется в тушении флуоресценции MB и усилении обратного насыщенного поглощения, происходящего при оптических переходах с участием синглетных и триплетных состояний красителя.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

### Библиографические ссылки/ References

1. Zengin G., Wersäll M., Nilsson S., Antosiewicz T. J., Käll M., Shegai T. Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions. *Physical Review Letters* 2015; 114(15): 157401.
2. Tam F., Goodrich G.P., Johnson B.R., Halas N.J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.* 2007; 7(2):496-501.
3. Tóth E., Ungor D., Novák T., Ferenc G., Bánhelyi B., Csapó E. et al. Mapping Fluorescence Enhancement of Plasmonic Nanorod Coupled Dye Molecules. *Nanomaterials (Basel)* 2020; 10(6): 1048.
4. Sapsford K.E., Berti L., Medintz I.L. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2006; 45(28): 4562-89.
5. Hu S, Ren Y, Wang Y, Li J, Qu J, Liu L, et al. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein J Nanotechnol.* 2019; 10: 22-31.
6. Jung, D.-R., Kim, J., Nam, S., Nahm, C., Choi, H., Kim, et al. Photoluminescence enhancement in CdS nanoparticles by surface-plasmon resonance. *Applied Physics Letters* 2011; 99(4): 041906.
7. Narband N., Uppal M., Dunnill C. W., Hyett G., Wilson M., & Parkin I. P. The interaction between gold nanoparticles and cationic and anionic dyes: enhanced UV-visible absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009; 11(44): 10513.
8. Lim I.I., Goroleski F., Mott D., Kariuki N., Ip W., Luo J., et al. Adsorption of cyanine dyes on gold nanoparticles and formation of J-aggregates in the nanoparticle assembly. *J Phys Chem B* 2006; 110(13): 6673-82.
9. Dulkeith E., Morteaux A.C., Niedereichholz T., Klar T.A., Feldmann J., Levi S.A., et al. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Phys Rev Lett.* 2002; 89(20): 203002.
10. Nerambourg N., Werts M.H., Charlot M., Blanchard-Desce M. Quenching of molecular fluorescence on the surface of monolayer-protected gold nanoparticles investigated using place exchange equilibria. *Langmuir* 2007; 23(10): 5563-70.
11. Maxwell D.J., Taylor J.R., Nie S. Self-assembled nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules. *J Am Chem Soc.* 2002; 124(32): 9606-12.
12. Prakash A., Pathrose B.P., Radhakrishnan P., Muejeeb A. Nonlinear optical properties of neutral red dye: Enhancement using laser ablated gold nanoparticles. *Optics & Laser Technology* 2020; 130: 106338.
13. Zvyagin A.I., Perepelitsa A.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Ganeev R.A. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles. *Materials Research Express* 2019; (6):1150c8.
14. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of The Faraday Society* 1951; 11:55-75.
15. Li J.F., Tian X.D., Li S.B., Anema J.R., Yang Z.L., Ding Y., et. al. Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nat Protoc.* 2013; 8(1):52-65.
16. Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T.-H., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 1990; 26(4): 760-769.
17. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solutions. *Dyes. Pigm.* 2018; (149): 236.
18. Chapple P.B., Staromlynska J., Hermann J.A., McKay T.J., McDuff R.G. Single-beam Z-Scan: measurement techniques and analysis. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 1997; 06: 251-293.

## МНОГОЭЛЕМЕНТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, И.С. Роговая<sup>1)</sup>, В.М. Асташинский<sup>2)</sup>,  
Ю.Ф. Иванов<sup>3)</sup>, В.В. Шугуров<sup>3)</sup>, Н.А. Прокопенко<sup>3)</sup>, Е.А. Петрикова<sup>3)</sup>, А.Я. Лейви<sup>4)</sup>  
<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, cherenda@bsu.by, rogovayaira.151299@gmail.com

<sup>2)</sup>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

<sup>3)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, yufi55@mail.ru

<sup>4)</sup>Южно-Уральский государственный университет,  
пр. Ленина 76, 454080 Челябинск, Россия, leyvy@mail.ru

Структура и фазовый состав поверхностного слоя титана, легированного атомами Nb, Zr и Al в результате воздействия компрессионными плазменными потоками на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/ подложка Ti» были изучены в данной работе. Исследования показали, что плазменное воздействие приводит к частичному растворению покрытия в поверхностном слое титана, формированию нитрида титана и  $\beta$ -Ti. Обнаружено, что легированный слой обладает меньшим коэффициентом трения. Определены закономерности изменения массы, удаленной с поверхности образца, микротвердости и параметров волнистости поверхности от плотности поглощенной энергии и состава покрытия.

**Ключевые слова:** поверхностное легирование; фазовый состав; микротвердость; коэффициент трения; компрессионные плазменные потоки; титан.

## MULTIELEMENTAL ALLOYING OF TITANIUM SURFACE LAYER UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda<sup>1)</sup>, I.S. Rogovaya<sup>1)</sup>, V.M. Astashynski<sup>2)</sup>,  
Yu.F. Ivanov<sup>3)</sup>, V.V. Shugurov<sup>3)</sup>, N.A. Prokopenko<sup>3)</sup>, E.A. Petrikova<sup>3)</sup>, A.Ya. Leyvi<sup>4)</sup>  
<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
cherenda@bsu.by, rogovayaira.151299@gmail.com

<sup>2)</sup>A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

<sup>3)</sup>Institute of High Current Electronics Siberian Branch Russian Academy of Sciences,  
2/3 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru

<sup>4)</sup>South-Ural State University, 76 Lenina Ave., 454080 Chelyabinsk, Russia, leyvy@mail.ru

Structure and phase composition changes in the Ti surface layer doped with Nb, Zr and Al atoms under the impact of compression plasma flows on “coating Nb-Ti-Zr-Al/Ti substrate” system were investigated in this work. The findings showed that plasma impact resulted in partial dissolution of coating in Ti surface layer and formation of titanium nitride and  $\beta$ -Ti phases. Decrease of the friction coefficient after plasma treatment was revealed. Dependencies of the mass deleted from the surface, microhardness and surface waviness parameters on the energy absorbed by the surface and coating composition were found.

**Keywords:** surface alloying; phase composition; microhardness; friction coefficient; compression plasma flows; titanium.

## Введение

В настоящее время широко проводятся исследования по синтезу поверхностных сплавов пучковыми методами, заключающемся в предварительном нанесении покрытия легирующего элемента и последующем воздействии потоками высокоэнергетических частиц. Такое воздействие обеспечивает создание поверхностного слоя, содержащего элементы покрытия и подложки за счет процессов массопереноса [1]. Вместе с тем, исследования в основном ограничиваются введением одного легирующего элемента, в то время как промышленные сплавы в своем составе содержат от трех и более элементов, определяющих функциональные свойства такого сплава. Например, особый интерес в последнее время привлечен к высокоэнтропийным сплавам, состоящих из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5-35 ат.%. Такие сплавы обладают более высокими прочностными свойствами по сравнению со сталями и другими конструкционными сплавами [2]. Кроме того, высокоэнтропийные сплавы не имеют температурного порога хладноломкости, как стали, и поэтому могут использоваться при отрицательных температурах. Целью данной работы был синтез многокомпонентных поверхностных слоев в титане, полученных путем осаждения покрытия Nb-Ti-Zr-Al на титан марки ВТ1-0 и последующего воздействия компрессионных плазменных потоков, генерируемых в атмосфере азота. Ранее проведенные исследования показали эффективность введения таких легирующих элементов как Zr и Al для создания поверхностных сплавов титана с улучшенными механическими характеристиками [3].

## Материалы и методы исследования

Многокомпонентное покрытие наносилось на титан марки ВТ1-0 с помощью установки QUINTA методом плазmassистированного катодно дугового осаждения с использованием катодов Zr, Nb,

а также композитного катода 50% Ti – 50% Al [4]. Осаждение проводилось с предварительной очисткой поверхности с помощью газоплазменного генератора ПИНК-П. Были осаждены покрытия двух составов со следующим содержанием элементов: состав 1 - 27.3 ат.% Al, 26.4 ат.% Nb, 26.8 ат.% Zr, 19.5 ат.% Ti; состав 2 - 9.9 ат.% Al, 47.9 ат.% Nb, 28.4 ат.% Zr, 13.8 ат.% Ti.

Полученные образцы с покрытиями обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) на магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами на расстояниях от катода 8-12 см при давлении азота в камере 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца менялась в диапазоне 30-45 Дж/см<sup>2</sup> за импульс.

Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении Cu K $\alpha$  в фокусировке параллельных пучков. Измерение микротвердости выполнялось на полуавтоматическом микротвердомере Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 100 г и времени выдержки 10 с. Коэффициент трения определялся с помощью трибометра ТАУ-1М при нагрузке на индентер, изготовленный из сплава ВК8, 50 г. Для определения параметров волнистости поверхности использовался профилометр MarSuf SD 26.

## Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2) исходные покрытия представляет собой преимущественно однофазные твердые растворы (в пределах разрешения метода) Nb-Zr-Ti-Al на основе ОЦК кристаллической решетки с близкими параметрами 0.3418 нм (состав 1) и 0.3411 нм (состав 2). Степень однофазности выше для покрытия состава 1 (т.е. с более близкой концентрацией элементов).

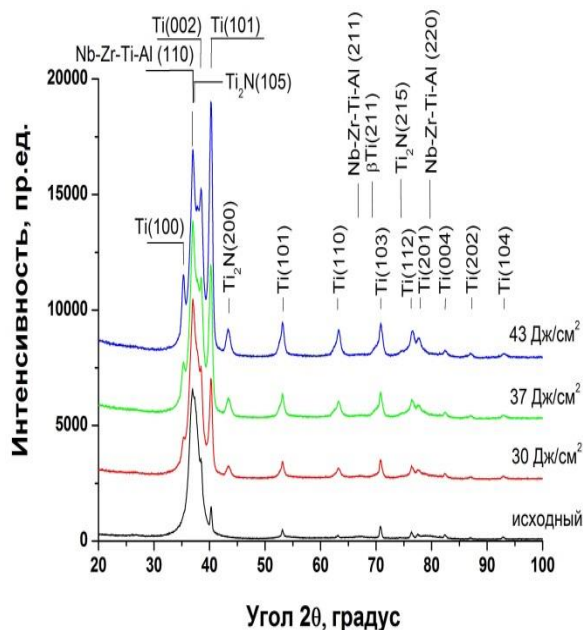


Рис. 1. Дифрактограммы образцов сплавов с покрытием (состав 1) до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии  
Fig. 1. Diffraction patterns of alloy samples with coating (composition 1) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

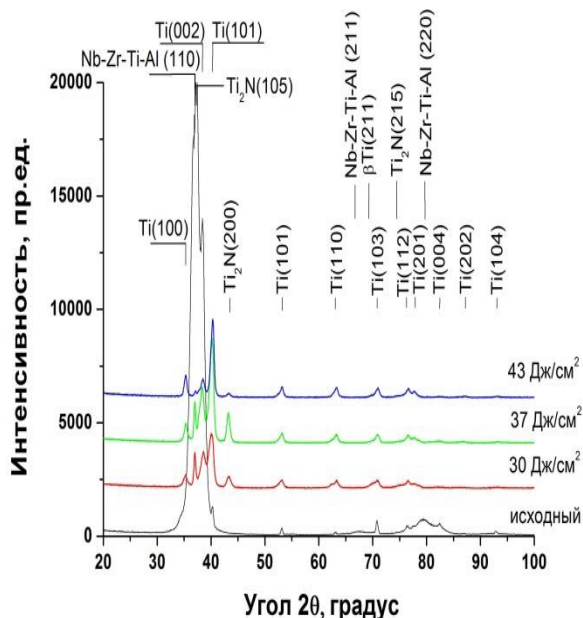


Рис. 2. Дифрактограммы образцов сплавов с покрытием (состав 2) до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии  
Fig. 2. Diffraction patterns of alloy samples with coating (composition 2) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения, что приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя образцов.

Наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий титана, что связано с перемешиванием материала покрытия и поверхностного слоя титана в расплаве и увеличением объемной доли титана в анализируемом слое. Также наблюдается уменьшение интенсивности линий твердого раствора Nb-Zr-Ti-Al. Присутствие этой фазы для образцов с покрытием состава 1 обнаружено при максимальной плотности энергии, использованной в эксперименте, т.е. полного растворения покрытия в анализируемом слое не происходит. Также можно заметить, что для образцов этой серии повышение плотности поглощенной энергии при воздействии КПП привело к увеличению интенсивности линии (221)  $\beta$ -Ti. Данная фаза могла быть стабилизирована при комнатной температуре атомами, входящими в состав покрытия.

При воздействии КПП происходит формирование нитрида титана, предположительно,  $Ti_2N$  с ОЦК кристаллической решеткой в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры [5]. При этом для образцов с покрытием состава 1 интенсивность линий нитрида возрастает с увеличением плотности поглощённой энергии, а для образцов состава 2 эта зависимость имеет немонотонный характер с максимумом при 37 Дж/см<sup>2</sup>.

Следует отметить, что наблюдаемые дифракционные линии  $Ti_2N$  практически точно соответствуют линиям эталона. Однако эти же линии могут соответствовать и твердому раствору на основе ГЦК нитрида  $\delta TiN$  (с параметром решетки меньшим, чем у эталона), формирующемуся при взаимодействии с азотом из окружа-

ющей атмосферы твердого раствора на основе титана Ti(Nb,Zr,Al).

Из рисунков 1 и 2 видно, что после воздействия КПП наблюдается смещение дифракционных линий  $\alpha$ -Ti в область больших углов. По величине смещения было определено изменение параметров решетки титана. Для образцов с покрытием состава 1 установлено, что с увеличением плотности поглощенной энергии от 30 до 43 Дж/см<sup>2</sup> происходит уменьшение параметра решетки  $c$  от 0.4677 до 0.4668 нм. Этот эффект может быть связан с формированием твердого раствора титана с элементами атомный радиус которых меньше, чем у титана, например, алюминием. Также возможно возникновение макронапряжений в анализируемом слое.

Для обеих серий образцов на дифракционных линиях титана наблюдаются «плечи» слева, которые могут свидетельствовать о формировании мартенситной фазы титана, формирующейся в условиях быстрого охлаждения из расплава, содержащего легирующие элементы.

Данные рентгеноструктурного анализа косвенно показали, что увеличение плотности поглощенной энергии ведет к уменьшению концентрации легирующих элементов в поверхностном слое. Причиной такого поведения может быть увеличение глубины расплавленного слоя и перераспределение легирующих элементов по большей толщине слоя, а также увеличение интенсивности эрозии поверхностного слоя, содержащего легирующие элементы при воздействии. Измерение массы образцов до и после воздействия подтверждает последнее предположение (рис. 3).

Из рисунка видно, что образцы с покрытием состава 2 (с большей концентрацией Nb), по-видимому, обладают большей стойкостью к эрозии при плазменном воздействии. Основным механизмом эрозии является гидродинамическое течение расплава под давлением плазменного потока, растекающегося радиально вдоль поверхности, приводящее к выбросу части

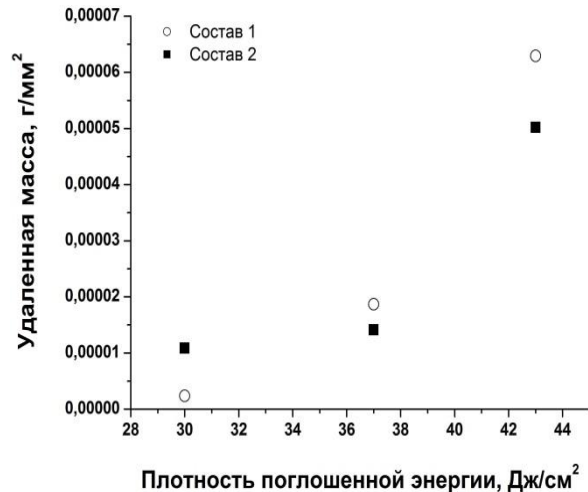


Рис. 3. Зависимость массы, удаленной с единицы площади поверхности образцов, от плотности поглощенной энергии

Fig. 3. Dependence of the mass deleted from the unit of sample surface on the energy absorbed by the surface

расплава за пределы образца [6]. Такой механизм эрозии превалирует над испарением поверхности при условии, что диаметр образца меньше диаметра плазменного потока в области его взаимодействия с поверхностью.

При трибологических испытаниях было установлено, что при увеличении плотности поглощенной энергии наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента трения (рис. 4). Одними из основных причин, влияющих на поведение коэффициента трения материалов после плазменного воздействия, являются изменение микротвердости и рельефа поверхности. Проведенные измерения микротвердости образцов с покрытием состава 1 показали уменьшение микротвердости от 303 Hv в исходном образце с покрытием до 207 Hv после обработки КПП с плотностью поглощенной энергии 45 Дж/см<sup>2</sup>. В тоже время, увеличение плотности поглощенной энергии ведет к увеличению волнистости поверхности (параметр  $W_a$ ) от 0.518 до 4.049 мкм, что уменьшает площадь фактического контакта в паре трения и обуславливает уменьшение коэффициента трения. Аналогичные зависимости, но с другими количественными



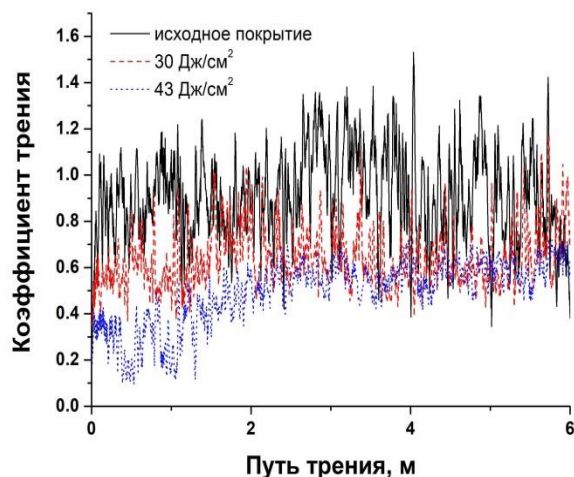


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от длины пути пройденного индентером исходного образца с покрытием (состав 1) и образцов, обработанных КПП с различной плотностью поглощенной энергии

Fig. 4. Dependence of friction coefficient on sliding distance for alloy samples with coating (composition 1) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

характеристиками обнаружены для образцов с покрытием состава 2.

## Заключение

Таким образом, установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/подложка ВТ1-0» приводит к перемещиванию материала покрытия и подложки. В анализируемом слое наблюдается формирование нитрида титана в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры, а также формирование  $\beta$ -Ti. Определены закономерности изменения массы, удаленной с поверхности образца, микротвердости, коэффициента трения и параметров волнистости поверхности от плотности поглощенной энергии и состава покрытия. Уменьшение коэффициента трения образцов после воздействия КПП связывается с увеличением волнистости поверхности.

Данная работа была выполнена в рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований №Т20Р-030.

## 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. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* 2016; 19(6): 349-362.
3. Асташинский В.М., Углов В.В., Черенда Н.Н., Шиманский В.И. Модификация титана при воздействии компрессионными плазменными потоками. Минск: Беларуская навука; 2016. 179 с.
4. Prokopenko N.A., Petrikova E. A., Shugurov V.V., Petykevith M.S., Ivanov Yu.F. and Uglov V.V. Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasma technologies. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2021; 1093; 012025-4.
5. Черенда Н.Н., Шиманский В. И., Углов В. В., Асташинский В.М., Ухов В.А. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2012; 4: 35-42.
6. Черенда Н.Н., Лейви А.Я., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Яловец А.П., Басалай А.В. Механизмы эрозии поверхности металлов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2015; 58 (9/3): 159-164.

## References

1. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishhik V.M., Astashinski 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. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* 2016; 19(6): 349-362.
3. Astashinski V.M., Uglov V.V., Cherenda N.N., Shimanski V.I. Modifikatsiya titana pri vozdeystvii kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of titanium under the impact of compression plasma flows]. Minsk: Belaruskaya navuka; 2016. 179 p. (In Russian).
4. Cherenda N.N., Shimanskii V.I., Uglov V.V., Astashinskii V.M., and Ukhov V.A. Nitriding of Steel and Titanium Surface Layers under the Action of Compression Plasma Flows *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2012; 6(2): 319-325.
5. Prokopenko N.A., Petrikova E. A., Shugurov V.V., Petykevith M.S., Ivanov Yu.F. and Uglov V.V. Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasma technologies. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2021; 1093: 012025-4.
6. Cherenda N.N., Leyvi A.Ya., Uglov V.V., Astashinski V.M., Kuzmitski A.M., Yalovets A.P.,

Basalai A.V. Mekhanizmy erozii poverkhnosti metallov pri vozhdeystvii kompressionnykh plazmennyykh potokov [Mechanisms of metals sur-

face erosion under the impact of compression plasma flows]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika 2015; 58 (9/3): 159-164.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ОБЛУЧЕНИЕМ АТОМНЫМИ И КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА

В.С. Черныш<sup>1)</sup>, А.Е. Иешкин<sup>1)</sup>, Д.С. Киреев<sup>1)</sup>, Е.А. Скрылева<sup>2)</sup>, Б.Р. Сенатулин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, Москва, Россия, [chernysh@phys.msu.ru](mailto:chernysh@phys.msu.ru)

<sup>2)</sup>НИТУ «МИСЦ», Ленинский пр. 4, Москва, Россия, [easkryleva@gmail.com](mailto:easkryleva@gmail.com)

Сплавы на основе никеля облучались ионами Ar с энергией 3 кэВ и кластерными ионами Ar<sub>2500</sub> с энергией 20 кэВ. Состав поверхности сплавов контролировался *in situ* с помощью фотоэлектронной спектроскопии, а топография поверхности – с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Изучено влияние дозы облучения на состав поверхности и обнаружено аномальное селективное распыление сплавов при бомбардировке сплавов кластерными ионами.

**Ключевые слова:** ионные пучки; селективное распыление; атомный состав; топография поверхности.

## MODIFICATION OF SURFACE ALLOY COMPOSITION BY IRRADIATION WITH ATOMIC AND CLUSTER ARGON IONS

Vladimir Chernysh<sup>1)</sup>, Alexey Ieshkin<sup>1)</sup>, Dmitriy Kireev<sup>1)</sup>, Elena Skryleva<sup>2)</sup>, Boris Senatulin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Lomonosov MSU, Moscow, 1/2 Leninskie gory, [chernysh@phys.msu.ru](mailto:chernysh@phys.msu.ru)

<sup>2)</sup>MISIS, Moscow, 4 Leninskiy Ave., [easkryleva@gmail.com](mailto:easkryleva@gmail.com)

Nickel-based alloys were irradiated with Ar ions with energy of 3 keV and Ar<sub>2500</sub> cluster ions with an energy of 20 keV. The surface composition of the alloys was monitored *in situ* by photoelectron spectroscopy, and the surface topography was controlled by using scanning electron and atomic force microscopy. The effect of the radiation dose on the surface composition was studied and an anomalous selective sputtering of alloys was detected when the alloys were bombarded with cluster ions.

**Keywords:** ion beams; selective sputtering; atomic composition; surface topography.

### Введение

Одним из перспективных направлений применения пучков кластерных ионов является элементный анализ твердотельных структур. Особую актуальность это направление приобретает в связи с необходимостью разработки методов послойного анализа многослойных нано плёнок, являющихся одним из основных элементов устройств современной электроники, оптики и др.

Однако разработка современных методов как диагностики поверхности, так и ее модификации, сдерживается отсутствием полноценного объема данных о влиянии облучения кластерными ионами на элементный состав поверхности. Отметим, что к настоящему времени в этой области

опубликовано небольшое число работ. При этом в качестве объектов в этих работах исследовались полимеры, оксиды металлов и сложные полупроводниковые соединения [1-3]. К сожалению, не удалось найти ни одной публикации, посвященной влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности металлических сплавов. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача изучить влияние облучения кластерными ионами Ar на состав поверхности сплавов на основе никеля с использованием фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Селективное распыление сплавов на основе никеля и его влияние на состав поверхности и угловые распределения распыленных компонентов достаточно полно

изучено для случая облучения мишеней атомарными ионами. В работе [3] для изучения состава поверхности сплавов  $\text{Ni}_x\text{Pd}_y$  и  $\text{NiMoRe}$ , в процессе облучения атомарными ионами  $\text{Ar}^+$  использовалась спектроскопия рассеяния ионов низких энергий (LEIS). Но, несмотря на это в настоящей работе была поставлена задача изучить состав поверхности сплавов  $\text{Ni}_x\text{Pd}_y$  с использованием фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с целью провести сравнение результатов по изучению состава поверхности сплавов, облученных атомарными и кластерными ионами для одних и тех же образцов в одних и тех же вакуумных условиях.

### Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых материалов были выбраны поликристаллические сплавы  $\text{Ni}_5\text{Pd}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Pd}$ ,  $\text{NiPd}$ ,  $\text{NiPd}_3$  и  $\text{NiPd}_5$  с чистотой 99.9 ат. %.

Эксперименты проводились на вакуумной установке XPS - PHI - 5000 Versa Probe II (фирмы ULVAC-PHI). Общий вид установки показан на рис. 1. Рабочая камера установки откачивается последовательно форвакуумным, турбомолекулярным насосом Pfeifer 1500 до остаточного давления  $10^{-8}$  Торр.

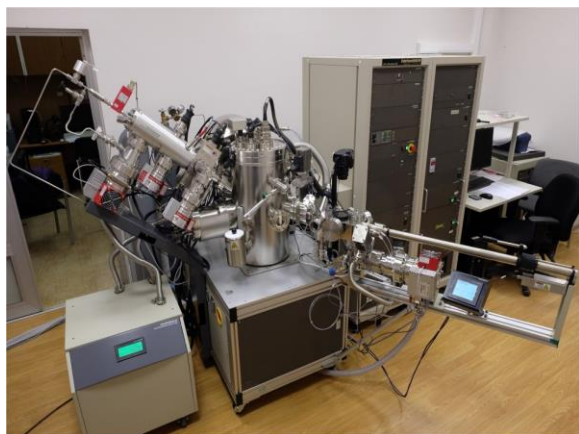


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки  
Fig. 1. General view of the experimental setup

Пушки кластерных ионов  $\text{Ar}_{2500}^+$  и атомарных ионов  $\text{Ar}^+$  располагались под углом  $55^\circ$  от нормали к поверхности.

В экспериментах с пучком газовых кластерных ионов, в которых исследовались процессы при падении пучка вдоль нормали к поверхности мишени, исследуемый образец устанавливался на стандартный держатель с клинообразной подложкой с заданным углом наклона.

Исследуемые образцы облучались кластерными ионами  $\text{Ar}_{2500}^+$  с энергией 20 кэВ. Ток пучка составлял обычно 80 нА, а диаметр пучка – 0.8 мм.

В процессе проведения экспериментов пучок сканировали по площади  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Пучок ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 3 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 0.8 мм. В процессе облучения проводилось сканирование пучка по площади  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Ток пучка составлял 2.5 мкА.

Элементный анализ облучаемой ионами поверхности образцов изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось монохроматизированное  $\text{Al K}_\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$ ) мощностью 50 Вт. Диаметр зондирующего пучка составлял 200 мкм.

До и после ионной бомбардировки топографию поверхности образца контролировали с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Spectrum Instruments в полуконтактном режиме. Также с помощью СЭМ Zeiss Ultra 55 (Leo Supra) в режиме вторичных электронов была получена информация о топографии поверхности, а режим обратного рассеяния электронов позволил различить неоднородности состава вдоль поверхности.

### Результаты и их обсуждение

При изучении распыления сплавов  $\text{NiPd}$  и  $\text{Ni}_5\text{Pd}$  было замечено, что селективное распыление по-разному влияет на состав облученной поверхности [4]. Такой эффект не наблюдался при изучении влияния ионной бомбардировки атомарными ионами на состав поверхности сплавов [3]. Поэтому было принято решение изу-

чить возможное влияние концентрации компонентов сплавов на селективное распыление.

В этих экспериментах образцы сплавов Ni<sub>5</sub>Pd, Ni<sub>3</sub>Pd, NiPd, NiPd<sub>3</sub> и NiPd<sub>5</sub> облучались пучком кластерных ионов Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> с энергией 20 кэВ, падающим под углом 55° к поверхности образца. Для каждого образца с помощью XPS проводилась запись дозовой зависимости состава, и после достижения стационарного режима распыления определялась концентрация компонентов. Результаты этих измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость концентрации Pd на поверхности сплавов Ni<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> от его концентрации в исходном образце, после облучения ионами Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> с энергией 20 кэВ и после облучения атомными ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ, измеренные с помощью LEIS [3]

Table 1. Dependence of Pd concentration on the surface of Ni<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> alloys on its concentration in the initial sample; after irradiation with Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> ions with an energy of 20 keV; and after irradiation with atomic ions Ar<sup>+</sup> with an energy of 3 keV, measured using LEIS

Ми-шенъ	Концентрация Pd на поверхности (ат. %)		
	Исходно-го образца	После облучения кластерными ионами	После облучения атомарными ионами
Ni <sub>5</sub> Pd	16.6	13	17.1
Ni <sub>3</sub> Pd	25	18	-
NiPd	50	34	50.5
NiPd <sub>3</sub>	75	68.5	-
NiPd <sub>5</sub>	83.3	76	83.3

Из таблицы 1 видно, что для всех исследованных образцов облучение кластерными ионами приводит к более сильному по сравнению с бомбардировкой атомными ионами обеднению поверхности палладием. Отчетливо видно также, что с ростом концентрации Pd в исходном образце концентрация Pd на облученной поверхности убывает при переходе от сплава Ni<sub>5</sub>Pd к сплаву NiPd. Эксперимен-

тальные данные хорошо аппроксимируются на этом участке линейной зависимостью. Наиболее сильное действие селективного распыления наблюдается для сплава эквиатомного состава: концентрация Pd в поверхностном слое уменьшается до 34 ат. %.

Было установлено, что изменения концентрации Pd в поверхностном слое сплавов, наблюдающиеся после облучения кластерными ионами Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup>, не связаны с какими-либо особенностями формирующейся на поверхности сплавов топографии.

Известно, что в случае облучения поверхности мишени сложного состава атомными ионами два конкурирующих процесса: преимущественное распыление одного из компонентов за счет каскада атомных столкновений, с одной стороны, и радиационно-стимулированная сегрегация, с другой, ответственны за состав поверхности.

Эксперименты, выполненные в настоящей работе, показали, что процесс селективного распыления сплавов под действием бомбардировки кластерными ионами имеет много общих черт со случаем облучения атомными ионами. Эффект селективного распыления кластерами также, как и для атомарных ионов, имеет дозовый характер. Преимущественно распыляемым компонентом сплава также является элемент с меньшей энергией связи атомов на поверхности (или теплотой испарения).

Анализ дозовой зависимости состава поверхности сплавов при облучении кластерными ионами убедительно показывает, что в этом случае процесс формирования состава поверхности аналогичен процессу, установленному для атомных ионов. С одной стороны, столкновительные механизмы приводят к обеднению поверхности преимущественно распыляемым компонентом. А с другой стороны, радиационно индуцированная гиббсовская сегрегация стремится скомпенсировать обеднение поверхностного слоя пре-

имущественно распыляемым компонентом.

Однако в силу различия механизмов распыления при облучении кластерными и атомарными ионами эти процессы имеют свои особенности, которые приводят к наблюдаемым в наших экспериментах особенностям в дозовой зависимости состава поверхности.

### Заключение

Компьютерное моделирование взаимодействия кластерных ионов с твердым телом, выполненное в нашей лаборатории [5], указывает на сильное влияние размера кластеров на характеристики распыления. Возможно, что этот фактор является определяющим в процессе селективного распыления. Поэтому для формирования окончательных выводов о процессах селективного распыления кластерными ионами необходимо, прежде всего, изучить роль размера кластеров в селективном распылении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда

(Соглашение № 21-19-00310 от 20 апреля 2021 года). XPS анализ образцов выполнен в ЦКП «Материаловедение и металлургия» МГИСиС.

### Библиографические ссылки/ References

1. Simpson R., White R.G., Watts J.F., Baker M.A. XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 405(2): 79-87.
2. Yancey D.F., Reinhardt C. Damage and repair of organic and inorganic surfaces by Ar<sup>+</sup> ion and gas cluster ion beam sputtering. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2019; 231: 104-108.
3. Chernysh V.S., Brongersma H.H., Brüner P., Grehl T. Surface composition of ion bombarded nickel based alloys. *Nucl. Instr. And Meth. Phys. Res. B* 2019; 460(2): 180-184.
4. Ieshkin A.E., Kireev D.S., Tatarintsev A.A., Chernysh V.S., Senatulin B.R., Skryleva E.A. Surface topography and composition of NiPd alloys under oblique and normal gas cluster ion beam irradiation. *Surf. Sci.* 2020; 700: 121637.
5. Chernysh V.S., Ieshkin A.E., Kireev D.S., Nazarov A.V., Zavilgelsky A.D. Interaction of gas cluster ions with solids: Experiment and computer simulations. *Surface & Coatings Technology* 2020; 388: 125608.



## ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЦИРКОНИЯ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.И. Шиманский<sup>1)</sup>, Н.О. Деменчук<sup>1)</sup>, Г.М. Дзагнидзе<sup>2)</sup>

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

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь

В работе представлены результаты исследования фазового состава и механических свойств сплавов на основе циркония и меди, сформированных путем воздействия импульсными высокоэнергетическими компрессионными плазменными потоками на цирконий с предварительно сформированным покрытием меди (система Cu/Zr), а также на медь с предварительно сформированным покрытием циркония (система Zr/Cu). Чередование слоев подложки и покрытия позволило сформировать сплавы с преобладанием материала подложки, легированные атомами покрытия. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в случае легирования циркония атомами меди происходит формирование двух твердых растворов  $Zr'(Cu)$  и  $Zr''(Cu)$ , отличающихся типом растворения атомов меди. При легировании меди атомами циркония имеет место преимущественное формирование интерметаллидного соединения  $Cu_5Zr$ , которое оказывает существенное влияние на увеличение микротвердости модифицированного слоя.

**Ключевые слова:** цирконий; медь; компрессионные плазменные потоки; твердые растворы; интерметаллиды; микротвердость.

## FORMATION OF ALLOYS ON THE BASIS OF COPPER AND ZIRCONIUM BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

V.I. Shymanski<sup>1)</sup>, N.O. Demenchuk<sup>1)</sup>, G.M. Dzagnidze<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2)</sup>A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

The results of the phase composition and mechanical properties investigation of alloys based on zirconium and copper formed by the action of pulsed high-energy compression plasma flows on zirconium with a pre-formed copper coating (Cu/Zr system), as well as on copper with a pre-formed zirconium coating (Zr/Cu system) are presented in the paper. The alternation of the substrate and coating layers made it possible to form alloys with a predominance of the substrate material alloyed with coating atoms. By means of X-ray diffraction analysis, it was found that in the case of alloying zirconium with copper atoms two solid solutions  $Zr'(Cu)$  and  $Zr''(Cu)$  are formed, which differ in the type of dissolution of copper atoms. When copper is alloyed with zirconium atoms, the predominant formation of the intermetallic compound  $Cu_5Zr$  takes place, which has a significant effect on increasing the microhardness of the modified layer.

**Keywords:** zirconium; copper; compression plasma flows; solid solutions; intermetallics; microhardness.

### Введение

В последнее десятилетие в физике твердого тела быстрыми темпами развивается направление, связанное с получением и использованием аморфных металлических сплавов, которые обладают физико-техническими свойствами, существенно отличающимися от кристалличе-

ских веществ. В частности, имеются научные работы, свидетельствующие о повышенной термической и радиационной стойкости, а также более высоких механических параметрах аморфных структур. Но, в тоже время, данное состояние является наименее изученной областью современного структурного материаловедения.

дения, так как главная трудность состоит в способе описания структуры аморфного состояния и трудоемкости экспериментальных методов получения таких структур [1].

Закалка из расплавленного состояния является основным методом формирования аморфных сплавов, которая реализуется путем кристаллизации тонких фольг при контакте расплава с быстро вращающейся поверхностью. Известно, что определяющим параметром формирования аморфной структуры является высокая скорость охлаждения расплава (свыше  $10^6$  –  $10^7$  K/c), которая препятствует упорядочению атомов в кристаллическую решетку. В данной работе предложено использовать метод воздействия на поверхностный слой материалов компрессионными плазменными потоками с целью достижения температур выше температур плавления и высоких скоростей охлаждения расплава. В качестве основных материалов были выбраны медь и циркония, так как именно в этой двойной системе может быть достигнуто формирование аморфной фазы без добавления дополнительных легирующих элементов [2]. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение фазового состояния системы Zr-Cu после воздействия компрессионными плазменными потоками.

### Объект и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались пластинки циркония толщиной 1 мм с осажденным покрытием меди толщиной 1 мкм (система Cu/Zr), а также пластины меди толщиной 5 мм с осажденным покрытием циркония толщиной 3 мкм (система Zr/Cu). Использование различного чередования слоев меди и циркония позволяло изменять соотношение компонентов в сформированном сплаве в широком диапазоне. Выбранные объекты подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых в остаточной атмосфере азота (давление остаточной атмосферы

400 Па) в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Обработка проводилась тремя последовательными импульсами, длительность каждого из которых составляла 100 мкс, импульсы следовали друг за другом с интервалом 10 -15 с. Многократностью воздействия достигалось более однородное распределение элементов в модифицированном слое. Обработка КПП осуществлялась при напряжении на системе конденсаторов 3.5-4.0 кВ. С целью изменения плотности энергии, поглощаемой поверхностным слоем образцов, изменялось расстояние между самими образцом и разрядным устройством от 6 до 10 см.

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). С помощью метода индентирования измерялась микротвердость поверхностного легированного слоя. Измерения проводились по методике Виккерса на микротвердомере Wilson Instruments MVD 402 при нагрузке 25 г.

### Результаты и их обсуждение

Воздействие компрессионных плазменных потоков на системы Zr/Cu и Cu/Zr с выбранными энергетическими режимами позволяет полностью расплавить сформированное на поверхности металлическое покрытие, а также часть подложки. В системе двух расплавленных металлов осуществляются процессы жидкофазного перемешивания, которые инициируются давлением плазменного потока и гидродинамическим течением расплава. После прекращения действия импульса плазмы, вследствие интенсивного теплоотвода на объем нерасплавленной части, происходит скоростная кристаллизация поверхностного расплава. Длительности импульса, которая составляет 100 мкс, достаточно для многократного перемешивания двух металлов, в результате чего ле-

гирующий элемент, в качестве которого выступает металл предварительно нанесенного покрытия, однородно распределяется по всей глубине расплавленного слоя. Фазовый состав модифицированного слоя после достижения комнатной температуры определяется преимущественно соотношением элементов в нем.

В случае, когда воздействию КПП подвергается система Cu/Zr, модифицированный приповерхностный слой представляет собой сплав на основе циркония. Действительно, толщина покрытия меди составляла около 500-800 нм, а толщина расплавленного слоя циркония достигала нескольких микрометров. Фазовый состав был установлен с помощью рентгеноструктурного анализа. На полученных рентгеновских дифрактограммах (рис. 1а) обнаруживается система дифракционных линий, которые соответствуют отражениям от кристаллографических плоскостей низкотемпературной фазы циркония  $\alpha$ -Zr, обладающей гексагональной структурой. Однако детальное изучение формы дифракционных линий показало, что каждая из них представлена суперпозицией двух дифракционных линий, соответствующих гексагональным фазам с близкими параметрами решетки. На рис. 1б приведены характерные формы дифракционных линий (102) и (103).

Математическое разложение каждой экспериментальной дифракционной линии на составляющие в виде гауссовых кривых позволило рассчитать параметры решетки двух гексагональных фаз (рис. 2). Из представленных данных видно, что параметры решетки гексагональных фаз зависят от режимов воздействия КПП. Параметр решетки ( $a$ ) обеих гексагональных фаз находится вблизи табличного значения для  $\alpha$ -Zr (0.3232 нм) и лишь незначительно уменьшается (до 0.3220 нм) у фазы, которая наблюдается после воздействия КПП при  $U=3.5$  кВ и  $L=10$  см. Именно этот режим воздействия КПП обеспечивает минимальную плотность поглощенной энергии (из всех исполь-

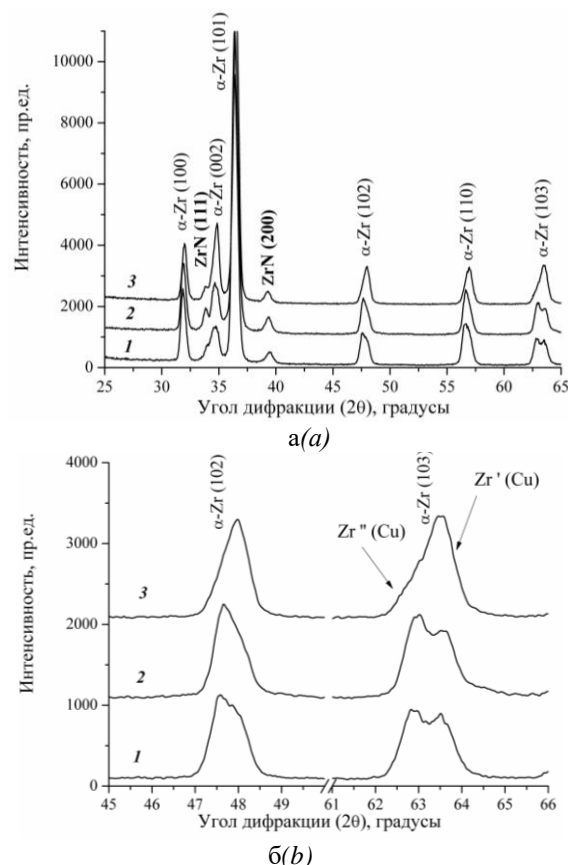


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и отдельные дифракционные линии (б) системы Cu/Zr после воздействия КПП при режимах  $U=4.0$  кВ,  $L = 12$  см (1),  $U=3.5$  кВ,  $L = 12$  см (2) и  $U=3.5$  кВ,  $L = 10$  см (3)

Fig. 1. XRD patterns (a) and separated diffraction lines (b) for Cu/Zr system after CPF impact at  $U=4.0$  kV,  $L = 12$  cm (1),  $U=3.5$  kV,  $L = 12$  cm (2) and  $U=3.5$  kV,  $L = 10$  cm (3)

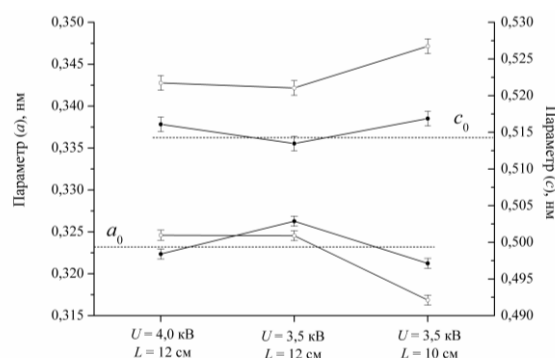


Рис. 2. Параметры решетки гексагональных фаз Zr'(Cu) – темные символы и Zr''(Cu) – светлые символы

Fig. 2. Lattice constants of the hexagonal phases Zr'(Cu) – dark symbols and Zr''(Cu) – light symbols

зованных) и, как следствие, максимальную концентрацию меди в модифициро-

ванном слое. Параметр решетки ( $c$ ) для данной гексагональной фазы также слабо отличается от табличного значения (0.5147 нм) и изменяется в диапазоне от 0.5134 до 0.5168 нм в зависимости от режима воздействия КПП. Описанной гексагональной фазе, обозначаемой далее как  $Zr'(Cu)$ , соответствует дифракционная линия при большем угле дифракции в разложении экспериментальной кривой.

Вторая гексагональная фаза,  $Zr''(Cu)$ , характеризуется параметрами решетки, в большей степени отличающимися от табличного значения для нелегированной фазы  $\alpha-Zr$ . При режимах воздействия КПП  $U=3.5$  кВ и  $L=10$  см, обеспечивающих минимальную плотность поглощенной энергии, параметр решетки ( $a$ ) снижается до 0.3168 нм. Параметр решетки ( $c$ ) в данном случае существенно выше табличного значения и находится в диапазоне от 0.5211 до 0.5267 нм.

Зависимость параметров решетки обеих гексагональных фаз  $Zr'(Cu)$  и  $Zr''(Cu)$  от режимов воздействия КПП, которые, в свою очередь, определяют концентрацию меди в легированном слое, показывают, что данные фазы представляют собой твердые растворы на основе циркония. Учитывая, что атомный радиус меди (128 пм) меньше атомного радиуса циркония (160 пм), можно утверждать, что формирование твердого раствора по типу замещения будет приводить к снижению параметра решетки с увеличением концентрации меди. Действительно, аналогичная закономерность наблюдается в твердом растворе  $Zr'(Cu)$ , у которого зафиксировано более низкое значение параметра решетки при режиме, способного обеспечить максимальную концентрацию меди. В то же время твердый раствор  $Zr''(Cu)$  характеризуется совершенно противоположной закономерностью: параметр решетки ( $c$ ) существенно выше табличного значения, что не может быть достигнуто в твердом растворе замещения. Для объяснения полученного эффекта можно предположить, что медь, обладая электронной

конфигурацией внешней электронной оболочки  $3d^{10}4s^1$ , может легко отдавать один валентный электрон в электронную подсистему свободных электронов сплава. В этом случае атом меди превращается в ион, ионный радиус которого составляет 70-80 пм. Это значение достаточно близко к величине октоэдрических и тетраэдрических пор в гексагональной системе (34 и 66 пм), что позволяет предположить, что ионизация атомов меди позволяет сформировать твердый раствор по типу внедрения с увеличенным параметром решетки.

В случае, когда воздействие КПП осуществляется на систему  $Zr/Cu$  происходит легирование приповерхностного слоя меди атомами циркония. На соответствующих рентгеновских дифрактограммах обнаруживаются дифракционные линии, соответствующие меди, причем их угловое положение является достаточно близким к табличным значениям (рис. 3). Параметр решетки меди для данных образцов слабо изменяется от 0.3616 нм до 0.3620 нм при увеличении расстояния  $L$  при обработке КПП, что является результатом увеличения концентрации циркония в приповерхностном слое из-за уменьшения плотности поглощенной энергии и глубины расплавленного слоя. Помимо этого, на рентгеновских дифрактограммах обнаруживаются линии, угловое положение которых близко к положению линий интерметаллида  $Cu_5Zr$ . Следует заметить, что соответствующие дифракционные линии обладают достаточно большой шириной на полувысоте, что может указывать на дисперсный характер интерметаллидных включений. За счет взаимодействия плазмообразующего вещества (азота) с цирконием формируется нитрид циркония  $ZrN$ , объемное содержание которого в модифицированном слое, определяемое как относительная интенсивность соответствующих дифракционных линий, увеличивается с повышением концентрации циркония.

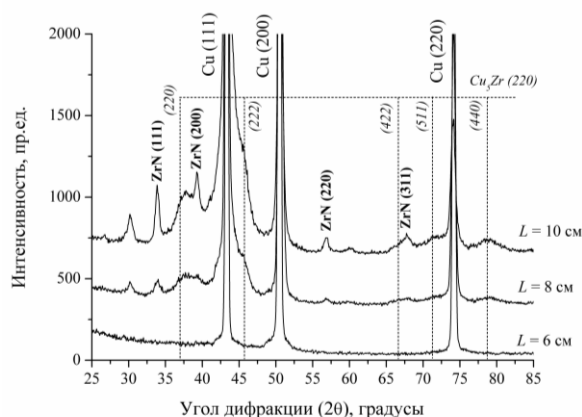


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы системы Zr/Cu после воздействия КПП

Fig. 3. XRD patterns for the Zr/Cu system after CPF impact

Результаты измерения микротвердости, представленные в таблицах 1 и 2, показывают, что в случае легирования циркония атомами меди происходит незначительное увеличение микротвердости по сравнению с исходным цирконием (1.5 – 2.0 ГПа), и находится в диапазоне 2.9 – 3.7 ГПа. Как видно, максимальным значением микротвердости обладают структуры с максимальными отклонениями параметров решетки гексагональных фаз от табличных значений. По-видимому, в данном случае преобладает твердорастворный механизм упрочнения модифицированного слоя, связанный с изменением межатомного расстояния в твердых растворах атомами примеси. При легировании меди атомами циркония микротвердость изменяется в более широких диапазонах. Так, с понижением плотности поглощенной энергии наблюдается увеличение микротвердости от 0,6 до 3,9 ГПа. По-видимому, наблюдаемый эффект упрочнения модифицированного слоя обусловлен присутствием дисперсных интерметаллидных включе-

ний  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и наличием более твердого слоя нитрида циркония ZrN.

Таблица 1. Микротвердость (ГПа) модифицированного слоя в системе Cu/Zr после воздействия КПП

Table 1. Microhardness (GPa) of the modified layer in the Cu/Zr system after CPF impact

$U=4.0 \text{ В}$ $L = 12 \text{ см}$	$U=3.5 \text{ кВ}$ $L = 12 \text{ см}$	$U=3.5 \text{ кВ}$ $L = 10 \text{ см}$
$3.7 \pm 0.3$	$3.1 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.3$

Таблица 2. Микротвердость (ГПа) модифицированного слоя в системе Zr/Cu после воздействия КПП

Table 2. Microhardness (GPa) of the modified layer in the Zr/Cu system after CPF impact

$L = 6 \text{ см}$	$L = 8 \text{ см}$	$L = 10 \text{ см}$
$0.6 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.2$	$3.9 \pm 0.8$

### Закключение

Таким образом, в работе показана возможность формирования сплавов на основе меди и циркония с различным соотношением компонентов путем воздействия компрессионных плазменных потоков на двухслойные системы Zr/Cu и Cu/Zr. При легировании циркония атомами меди происходит преимущественное формирование твердых растворов на основе низкотемпературной фазы циркония, в то время как легирование меди цирконием имеет место преимущественное формирование интерметаллидной фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ .

### Библиографические ссылки/ References

1. Wang W. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Advanced Materials* 2009; 13: 94-105.
2. Ray R., Giessen B.C., Grant N.J. Production and Characterization of Rapidly-Solidified Particulates. *Scripta Materialia* 2014; 2: 357-364.

## СТРУКТУРА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА Al-20Si, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ХРОМА И НИКЕЛЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.И. Шиманский<sup>1)</sup>, А. Евдокимовс<sup>1)</sup>, М.В. Яцко<sup>1)</sup>, В.М. Асташинский<sup>2)</sup>

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

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь

В представленной работе изучена структура и фазовый состав заэвтектического силуминового сплава (с содержанием кремния 20 ат. %), легированного атомами никеля и хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками. Легирование приповерхностного слоя осуществлялось путем предварительного нанесения соответствующего металлического покрытия толщиной 1-2 мкм с последующим воздействием компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии, обеспечивающей плавление приповерхностного слоя. В результате жидкофазного перемешивания расплава происходит ряд химических реакций, приводящих к образованию силицида  $Ni_2Si$  и интерметаллида  $Al_3Ni$  в случае легирования никелем, и сложного силицида  $Al_{13}Cr_4Si_4$  при легировании хромом. При последующем термическом отжиге при температуре 500 °C происходит распад силицида  $Ni_2Si$ .

**Ключевые слова:** заэвтектический силуминовый сплав; компрессионные плазменные потоки; силициды, интерметаллиды, термическая стабильность.

## STRUCTURE OF HYPEREUTECTIC SILUMIN Al-20Si ALLOYED WITH CHROMIUM AND NICKEL ATOMS BY COMPRESSION PLASMA FLOW IMPACT

V.I. Shymanski<sup>1)</sup>, A. Jevdokimovs<sup>1)</sup>, M.V. Yatsko<sup>1)</sup>, V.M. Astashynski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2)</sup>A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

In this work, the structure and phase composition of a hypereutectic silumin alloy (with a silicon content of 20 at. %) alloyed with nickel and chromium atoms under the action of compression plasma flows are studied. Alloying of the near-surface layer was carried out by preliminary deposition of a corresponding metal coating with a thickness of 1-2  $\mu m$  followed by exposure to compression plasma flows with a density of absorbed energy providing melting of the near-surface layer. As a result of liquid-phase mixing of the melt, a number of chemical reactions take place leading to the formation of the silicide  $Ni_2Si$  and the intermetallic compound  $Al_3Ni$  in the case of alloying with nickel, and the complex silicide  $Al_{13}Cr_4Si_4$  when alloying with chromium atoms. Upon subsequent thermal annealing at a temperature of 500 °C,  $Ni_2Si$  silicide decomposes.

**Keywords:** hypereutectic silumin alloy; compression plasma flows; silicides, intermetallics, thermal stability.

### Введение

Сплавы на основе алюминия и кремния с высоким (выше 13 %) содержанием кремния, относящиеся к классу заэвтектических сплавов, и обладающих повышенной твердостью и износостойкостью, представляют особый интерес для машиностроения [1]. Силумины являются дешевыми легкими сплавами, обладающими

хорошей коррозионной стойкостью и литейными свойствами, малым удельным весом. Однако повышение в сплаве концентрации кремния свыше эвтектической концентрации сопровождается увеличением газонасыщения материала, что приводит к росту количества и размеров пор, достигающих нескольких десятков микрон, 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. Помимо всего прочего силуминовые сплавы имеют ограниченную температурную область практического применения вследствие низкой температуры плавления основного компонента (алюминия), что не позволяет эффективно использовать такие сплавы при температурах выше 600 °С.

Одним из способов повышения термической стабильности заэвтектических силуминовых сплавов может являться формирование в его приповерхностном слое высокотемпературных соединений, например, силицидов или интерметаллидов. Присутствие таких соединений именно в приповерхностном слое позволит «экранировать» основной объем сплава от действия высоких температур.

Основной целью данной работы являлось установление основных закономерностей структурно-фазовых превращений в заэвтектическом силуминовом сплаве при его легировании атомами хрома, циркония, никеля при воздействии компрессионными плазменными потоками (КПП). Как показали ранние исследования, воздействие КПП на заэвтектические силуминовые сплавы позволяет достичь диспергирования кремниевой составляющей, повысив прочностные свойства всего модифицированного приповерхностного слоя.

### Объект и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались образцы заэвтектического силуминового сплава в виде пластин диаметром 28 мм и толщиной 2 мм. На поверхность пластин были нанесены тонкие покрытия хрома и циркония путем ваку-

умно-дугового распыления, а также покрытие никеля методом гальванического осаждения. Толщина всех покрытий составляла 2-3 мкм. Образцы обрабатывались потоками компрессионной плазмы, генерируемыми магнитоплазменным компрессором компактной геометрии в остаточной атмосфере азота при давлении 10 торр (3.0 кПа) [2]. Длительность импульса воздействия плазменного потока составляла 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 8 см. Это позволило варьировать плотность энергии, поглощаемую образцом заэвтектического силуминового сплава от 26 до 45 Дж/см<sup>2</sup>. 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. Впоследствии модифицированные образцы подвергались изотермическому отжигу в воздушной атмосфере при температуре 500 °С, время отжига достигало 6 часов.

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 и их обсуждение

Анализ морфологии поверхности заэвтектического силумина с покрытием никеля показал наличие плавления после воздействия КПП с выбранными энерге-

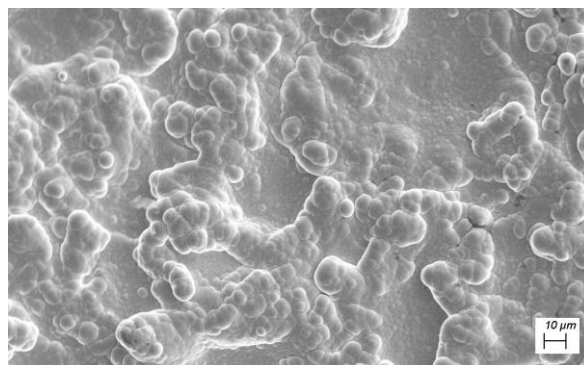
тическими параметрами. Действительно, на изображении поверхности. Полученном с помощью растровой электронной микроскопии, (рис. 1а) можно заметить глобулярную структуру, характерную для покрытий, формируемых с помощью гальванического осаждения. Видно, что покрытие характеризуется наличием отдельных зерен по форме близко к сферической, размер которых составляет несколько мкм. Неравномерный характер их распределения по поверхности может быть обусловлен рельефом исходной поверхности.

После воздействия КПП на поверхности наблюдается волнообразный рельеф, сформированный за счет действия капиллярных сил при растекании расплавленной фазы приповерхностного слоя (рис. 1б). Более детальное изучение поверхности в режиме регистрации отраженных электронов показало, что на поверхности существуют чередующиеся области неправильной формы различного элементного состава (рис. 1в).

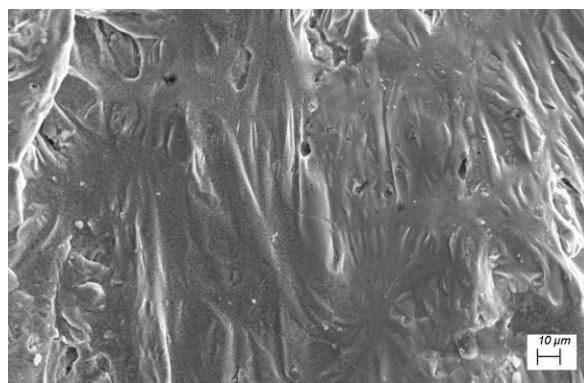
Подобная структура обычно характерна для эвтектической смеси двух различных фаз. Так, согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа установлено, что в светлых участках преимущественно присутствует алюминий и никель, в то время как темные участки обеднены никелем, но в них можно заметить более высокую концентрацию кремния (рис. 2).

Рентгеноструктурный анализ позволил установить фазовый состав модифицированного слоя (рис. 3). На участке рентгеновской дифрактограммы обнаружены дифракционные линии алюминия и кремния, которые также присутствовали на дифрактограммах исходного состояния силуминового сплава. Помимо основных составляющих сплава, зафиксированы дифракционные линии силицида никеля  $\text{Ni}_2\text{Si}$  и интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

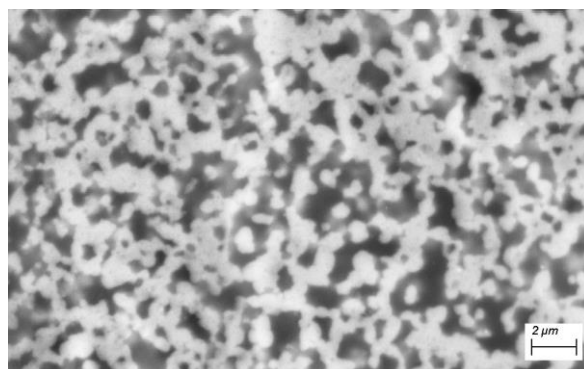
Вследствие того, что в данной работе использовался заэвтектический силуминовый сплав, в нем содержится избыточ-



а(а)



б(б)



в(в)

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сплава Al-Si-Ni в исходном состоянии (а), после воздействия КПП (б, в)

Fig. 1. SEM-images of the Al-Si-Ni alloy in the initial state (a) and after CPF impact (b, c)

ное по сравнению с эвтектической концентрацией содержание кремния. В результате плавления приповерхностного слоя силуминового сплава и покрытия никеля происходит перемешивание всех элементов в жидкофазном режиме, в результате чего избыток кремния вступает в химическую реакцию с никелем, образуя силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Помимо этого, часть атомов никеля участвует в реакции, приво-

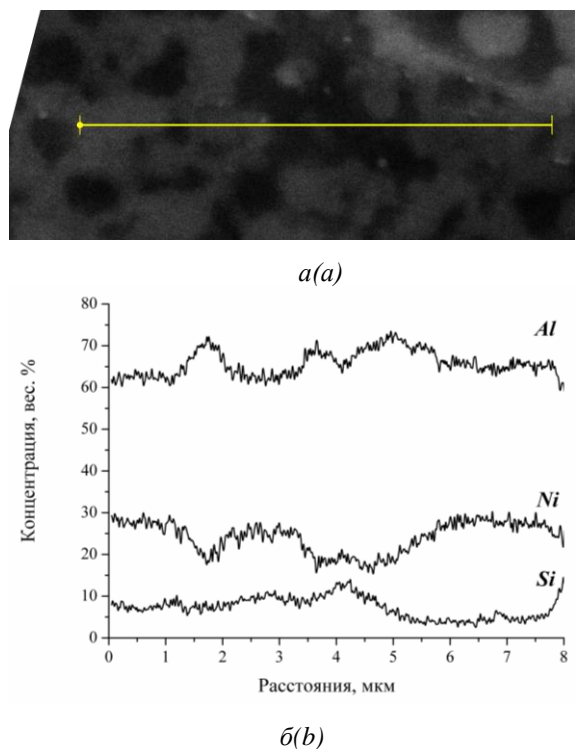


Рис. 2. РЭМ-изображение выделенного участка поверхности сплава Al-Si-Ni после воздействия КПП (а) и распределение элементов вдоль выделенного направления (б)

Fig. 2. SEM-image of the Al-Si-Ni alloy after CPF impact (a) and elements distribution along the defined line (b)

дующей к формированию интерметаллидного соединения  $Al_3Ni$ , которое обогащено алюминием ввиду его большей концентрации в расплаве.

Сопоставляя полученные данные о фазовом составе с результатами пространственного распределения элементов, можно заключить, что обнаруженные светлые области на поверхности преимущественно включают в себя интерметаллид  $Al_3Ni$ , в то время как темные области соответствуют силицидной фазе.

В последствие модифицированные заэвтектические силуминовые сплавы подвергались изотермическому отжигу в воздушной атмосфере при температуре близкой к температуре плавления эвтектики Al-Si (500 °C), время отжига достигало 6 часов. Однако уже после 2 часов отжига заметны изменения фазового состава в приповерхностном слое.

Действительно, результаты рентгено-

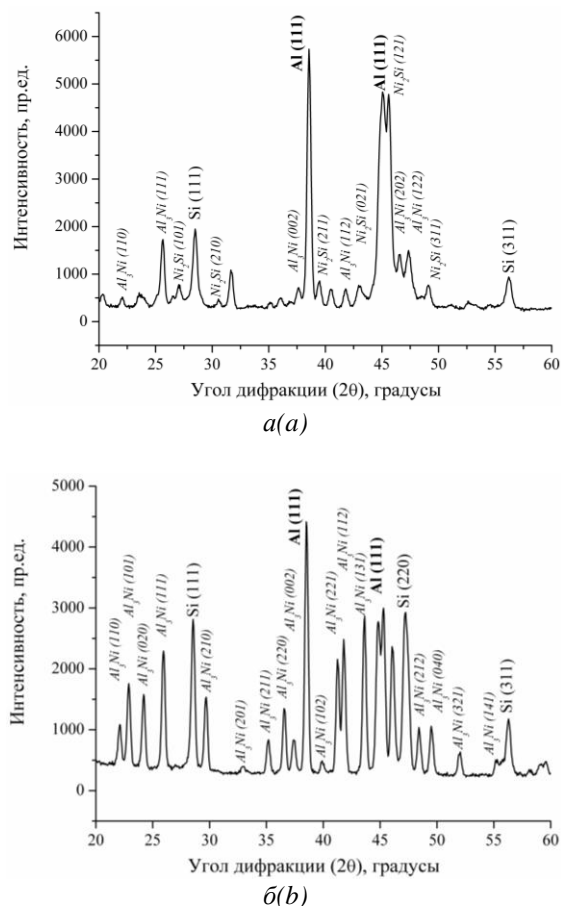


Рис. 3. Участок рентгеновской дифрактограммы сплава Al-Si-Ni после воздействия КПП (а) после отжига при температуре 500 °C (б)

Fig. 3. XRD pattern of the Al-Si-Ni alloy after CPF impact (a) and air annealing at 500 °C (b)

структурного анализа показывают наличие лишь исходных фаз – алюминия и кремния, а также интерметаллида  $Al_3Ni$ . Силицидная фаза при этом не обнаруживается. Можно предположить, что вследствие длительного теплового нагрева происходит распад силицида  $Ni_2Si$ , при котором избыток кремния растворяется в Al-Si эвтектике. Несмотря, на достаточно высокую температуру отжига, оксидных фаз на поверхности не обнаружено.

Принципиально другая ситуация наблюдается при легировании заэвтектического силумина атомами хрома. Также, как и в случае сплава  $AlSiNi$ , легирование силумина атомами хрома осуществлялось воздействием КПП с энергетическими параметрами, обеспечивающими плавление приповерхностного слоя и покрытия хрома с последующим жидкофазным пере-

мешиванием. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 4) в приповерхностном слое помимо фаз кремния и алюминия обнаружены дифракционные линии, соответствующие сложному силициду  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ .

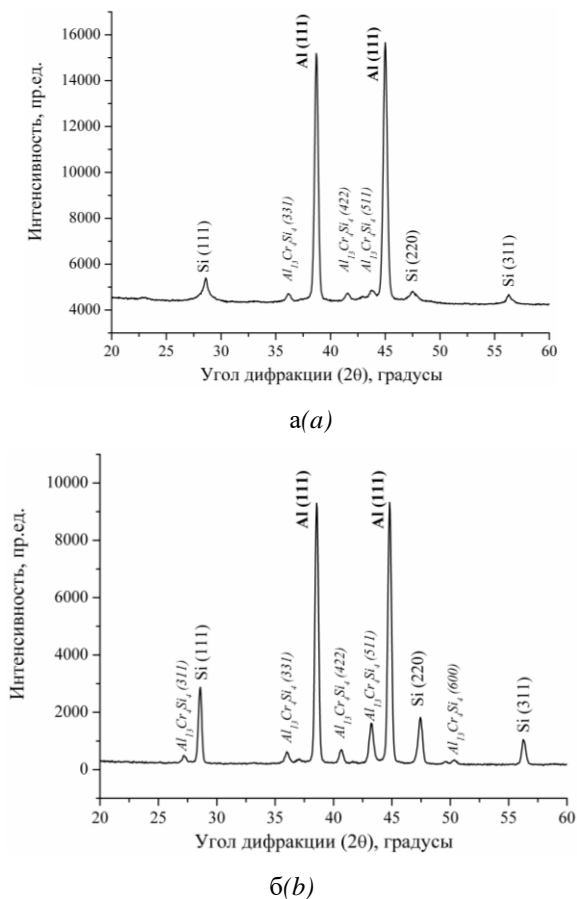


Рис. 4. Участок рентгеновской дифрактограммы сплава Al-Si-Cr после воздействия КПП (а) после отжига при температуре 500 °С (б)  
Fig. 4. XRD pattern of the Al-Si-Cr alloy after CPF impact (a) and air annealing at 500 °C (b)

В данном случае двойных силицидов и интерметаллидов не формируется.

После изотермического отжига силицид  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$  проявляет стабильность, и напротив, интенсивность дифракционных линий увеличивается, что косвенно указывает на повышение его объемной доли в анализируемом слое.

### Заключение

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность формирования высокотемпературных фаз на основе силицидов переходных металлов и интерметаллидов в поверхностном слое заэвтектического силумина при воздействии компрессионными плазменными потоками. Обнаружено, что легирование заэвтектического силумина атомами никеля и хрома приводит к формированию  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ , которые повышают термическую стабильность приповерхностного модифицированного слоя.

### Библиографические ссылки/ References

1. Jeon J.H., Shin J.H., Bae D.H. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al-Si hypereutectic alloys. *Materials Science and Engineering A* 2019; 748: 367-370.
2. Anishchik V.M., Uglov V.V., Astashynski V.V., Astashynski V.M., Ananin S.I., Kostyukevich E.A. et al. Compression plasma flows interaction with steel surface: structure and mechanical properties of modified layer. *Vacuum* 2003; 70: 269-274.

**СЕКЦИЯ 4**  
**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР**  
**SECTION 4**  
**FORMATION OF NANOMATERIALS AND NANOSTRUCTURES**

**УЛУЧШЕННЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВУМЕРНЫХ НАНОПЛАСТИН CdTe**

А. Ахметова, А. Кайнарбай, Б. Юсупбекова, Т.Н. Нурахметов, Д. Дауренбеков  
*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,*  
*ул. К. Сатпаева 2, 010000 Нур-Султан, Казахстан, aizhan.s.akhmetova@yandex.kz,*  
*a.kainarbay@yandex.kz, bagila7@mail.ru, nurakhmetov\_tn@enu.kz, duke-ddx@yandex.kz*

Двумерные наноструктуры с толщиной на атомном уровне, как показывают современные исследования, являются перспективными кандидатами для различного практического применения и на сегодняшний день проходят стадию интенсивного изучения и создания разнообразных 2D структур. Коллоидный синтез является удобным инструментом получения наноструктур заданного формата, позволяет разработать функциональные возможности для таких структур. Нами освоен коллоидный синтез нанопластин теллурида кадмия (НПЛ CdTe). Исследованы условия реакции для получения образцов НПЛ лучшего качества для изучения фотофизических свойств. Выявлено, что пропионат кадмия лучший прекурсор, позволяющий получать нанопластины правильной формы, лучше контролировать ход реакции, получать меньшую популяцию иных наноструктур. Исследованы электрооптические свойства тонких пленок на основе НПЛ CdTe. Показана возможность настройки фотоотклика системы.

**Ключевые слова:** полупроводник; 2D структуры; CdTe; нанопластина; коллоидный синтез; лиганды.

**IMPROVED SYNTHESIS AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES  
OF TWO-DIMENSIONAL CdTe NANOPATELETS**

А. Akhmetova, А. Kainarbay, Т.Н. Nurakhmetov, D. Daurenbekov  
*L.N. Gumilyov Eurassian National University,*  
*2 Satpaev Str., 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan, aizhan.s.akhmetova@yandex.kz,*  
*a.kainarbay@yandex.kz, nurakhmetov\_tn@enu.kz, duke-ddx@yandex.kz*

Modern studies show that two-dimensional nanostructures with atomic-level thickness are promising candidates for various practical applications. Today they are undergoing the stage of intensive study and creation of various 2D structures. Colloidal synthesis is a convenient tool for obtaining nanostructures of a given format and allows the development of functionality for such structures. CdTe, with its low band gap ( $E_g \sim 1.5$  eV), is a very interesting material for photovoltaic photodetector applications. We have presented a detailed synthesis protocol for obtaining nanoplatelets. Colloidal synthesis of cadmium telluride nanoplatelets (CdTe NPLs) was mastered. There action conditions for obtaining better quality NPL samples for studying the photophysical properties are investigated. It was revealed that cadmium propionate is the best precursor that allows one to obtain nanoplates of the correct shape, better control the course of the reaction and obtain a smaller population of other nanostructures. The results of a study of the optical and luminescent properties of the synthesized CdTe NPLs samples are presented. For the optical absorption spectrum, we can recognize a long-wavelength sharp peak corresponding to the first exciton transition electron / heavy hole ( $\sim 499$  nm), followed by a wider electron / light hole transition ( $\sim 448$  nm). The transmission electron microscope image obtained confirms the uniform growth of NPLs. The ligands replacement procedure was performed. Long-chain ligands have been replaced with short-chain ligands for optoelectronic applications to improve carrier transport. The electro-optical properties of thin films based on CdTe NPLs are investigated. The samples obtained by us with short-chain ligands were examined by IR spectrometry. The ability to customize the photoresponse of the system is shown.

**Keywords:** semiconductor, 2D structure, CdTe, nanoplatelets, colloidal synthesis, ligands.

## Введение

Квазидвумерные полупроводниковые нанопластинки становятся объектами всевозрастающего интереса вследствие благоприятных физических характеристик и во многом благодаря существенным достижениям коллоидного синтеза наноструктур. Существенным отличием нанопластин, обладающих собственной структурой, является, например, электронная структура, свойственная квантовым ямам. Эти свойства определяются толщиной НПЛ, которая может быть атомной точности. Как видно из обзора исследований [1-5], понимание того факта, что размер, форма и структура наноструктур определяют их оптоэлектронные свойства и возможность практического применения, контроль протекания реакции, условий и параметров синтеза является очень важным. Однако такой строгий контроль требует значительных усилий и в некоторых случаях может быть недостижим, например, при синтезе в промышленных масштабах [6]. В целом наноструктуры синтезируются в инертной атмосфере, в растворе путем реакции прекурсоров кадмия и селена, теллура, серы в присутствии лигандов или ПАВ, которые адсорбируются на богатой кадмием поверхности наночастиц и делает их диспергируемыми в неполярных/ полярных растворителях. Путем подбора температуры, прекурсоров кадмия и металла, лигандов можно варьировать физическими свойствами наночастиц и возможностью получения дисперсии в различных средах [7].

Теллурид кадмия CdTe с  $E_g=1.5$  эВ обладает высоким коэффициентом поглощения и является полупроводником типа АПВVI с возможностью легирования как p -, так и n-типа, что предопределило появление тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей на их основе [8]. Однако широкое применение нанопластин на практике сдерживается малостью исследований НПЛ CdTe, несмотря на очевидные преимущества перед квантовыми точками (КТ). Например, узость полосы

фотолюминесценции  $\sim 7$  нм, FWHM  $\sim 20$  нм при комнатной температуре, что очень предпочтительно для улучшения «чистоты цвета» для определенных устройств [6]. В настоящей работе нами предпринята попытка получения совершенных образцов и изучение фотовольтаических свойств образцов НПЛ CdTe после процедур обмена лиганд.

## Материалы и методы исследования

Образцы НПЛ CdTe получены по методике авторов [9] с небольшими изменениями. Синтез НПЛ CdTe проводился в кварцевой двугорлой колбе при температуре 180 °C в инертной атмосфере. В роли прекурсора кадмия нами исследованы катионные предшественники как пропионат кадмия ( $Cd(prop)_2$ ). Этот прекурсор выбран, поскольку позволяет получать заданные образцы НПЛ CdTe, с контролируемым ростом. Отдельно приготовленный 130 мг  $Cd(prop)_2$  растворен в 80 мкл олеиновой кислоте (ОА) и 10 мл 1-ODE (октодецен), после осушен и дегазирован под вакуумом при 95 °C в течение 2 ч. После нагрет в инертной атмосфере до 180 °C, при этой температуре инжигирован 100 мкл 1М TOP-Te. Цвет раствора быстро меняется и становится желто-коричневым. Реакцию останавливают по истечении 30 мин. К раствору добавляют 1 мл олеиновой кислоты, они же и лиганды. При комнатной температуре к реакционной массе добавляют 3 мл гексана и 4 мл этанола. Очистка проводится центрифугированием 10 мин при 8000 об/мин. С готовых образцов нанопластин получены ПЭМ изображения (для многократно очищенного образца НПЛ CdTe), измерены спектры оптического поглощения и фотолюминесценции при комнатной температуре. Для процедуры обмена лиганд использована методика авторов [10].

## Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка 1, для спектра оптического поглощения можем распознать длинноволновый резкий пик,



соответствующий первому экситонному переходу электрон/тяжелая дырка (~499 нм), за которым следует более широкий для перехода электрон/легкая дырка (~448 нм) [11]. Следом измерены спектры фотолюминесценции при возбуждении фотонами с длиной волны 430 нм (рис. 1) при комнатной температуре. Изучаемые образцы обладают характерной для нанопластин узкой полосой фотолюминесценции 506 нм с небольшим стоксовым сдвигом. Широкая длинноволновая полоса фотолюминесценции, по нашему мнению, связана с наличием квантовых точек или других частиц, имеющих наряду с НПЛ CdTe в растворе (их можно заметить на снимке ПЭМ изображения, рис.2). Процесс зародышеобразования из мономеров, формирование и созревание нанопластин приведены на рисунке 3 [9]. Пропионат кадмия выбран нами, поскольку позволяет получать высокий химический выход НПЛ из реакции, нежели стеарат или ацетат кадмия, замечено из собственных исследований. Несмотря на уникальные оптические свойства НПЛ, без достижения высоких показателей транспорта носителей электрического заряда в образцах НПЛ получить высокую эффективность данных устройств будет сложно. Как отмечали авторы [12], транспортные характеристики конденсатов наночастиц определяются наличием и природой молекул ПАВ (лигандов). И как показывают исследования различных авторов, выбор молекул лигандов влияет на электрофизические и оптические свойства наночастиц.

Во второй половине работ мы провели процедуру замены лиганд, т.е. замещение исходных молекул олеиновой кислоты (длина молекул ~ 1.5 нм) на молекулы пропиламина по методике [9, 10], по ним также проведены все подготовительные работы. Факт замещения лигандов проверялся с помощью ИК- спектроскопии. Для измерения транспорта носителей заряда использована решетка из золотых электродов на стеклянной подложке, содер-

жащей 25 пар электродов с длиной 2.5 мм с интервалом 10 мкм.

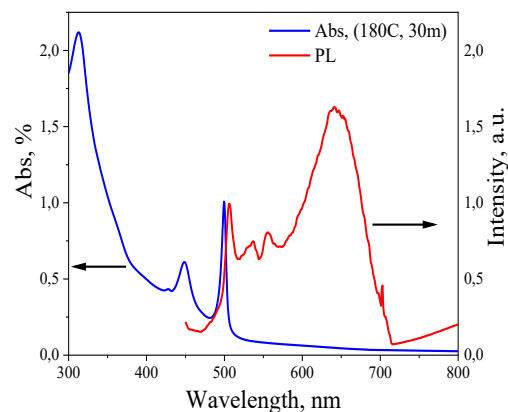


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции НПЛ CdTe  
Fig. 1. Emission and absorption spectra of CdTe NPLs

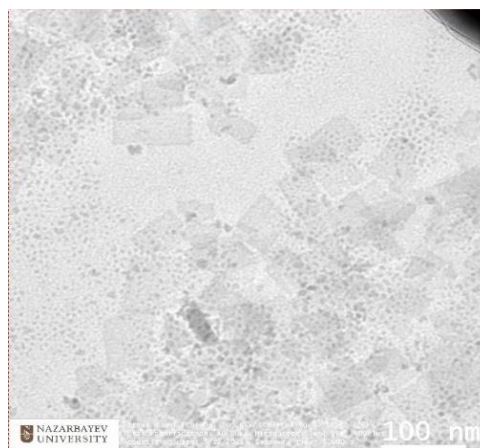


Рис. 2. ПЭМ изображения НПЛ CdTe  
Fig. 2. TEM image of CdTe NPL

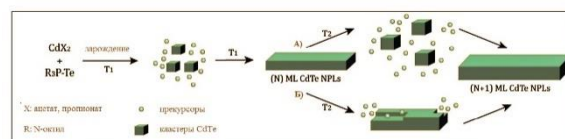


Рис. 3. Возможный механизм формирования НПЛ CdTe  
Fig. 3. Possible mechanistic schemes to explain the thickness evolution CdTe NPLs

I-V измерения проводилось на солнечном симуляторе Solar AAA (Newport Corp.), включающем измерительную станцию Oriel PVIV-5A, пикоамперметр Keitley 2440, платформу с температурным контролем PVIV-TC-VAC, регистрация проводилась с помощью электрических зондов PVIV-PROBE-KIT. Как можно видеть из рисунка 4, при осаждении образцов НПЛ CdTe с исходными лигандами

ОА, он не проявляет *измеримой* проводимости. После того, как произошла замена лиганд и образцы были покрыты короткоцепочечными молекулами пропиламина, мы можем наблюдать отчетливое увеличение электрического тока. Этот эффект возможно связан с удалением несвязанных лигандов при погружении образцов НПЛ CdTe раствор пропиламина [9]. Такое различие можно также объяснить спецификой строения и размером наноструктур, как мы знаем, наличие лигандов препятствует протеканию электрического тока.

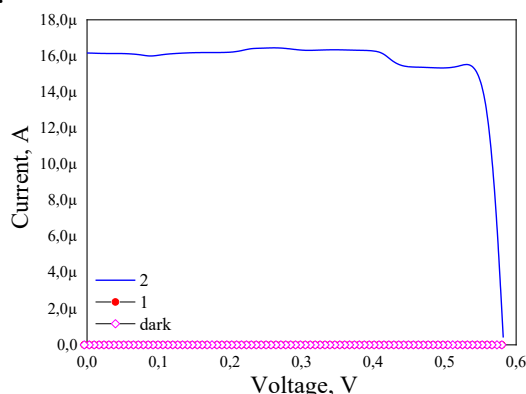


Рис. 4. ВАХ пленки НПЛ CdTe

Fig. 4. I-V curves under illumination of a film of NPLs CdTe

После замены лигандов на короткоцепочечные барьер спадает и значительно больший размер НПЛ чем КТ, например, также способствует уменьшению скачков, необходимых для достижения электродов [12]. Такое поведение НПЛ CdTe позволяет нам считать их перспективными материалами для фото и оптоэлектронных применений. Измерение темнового тока и фотосигнала указывает, что перенос носителей заряда ограничен, как считают авторы [9], отсутствием термически активированных носителей, но не их подвижностью. Мы рассчитываем в будущем провести работы по улучшению проводимости пленок НПЛ CdTe, провести работы по улучшению проводимости пленок с помощью лучшего подбора лиганд, например, электрон-донорных видов.

## Заключение

В этой работе мы представляем синтез НПЛ CdTe с высокой степенью однородности по толщине. При оптимизации условия синтеза получены образцы НПЛ CdTe с размерами 70 нм. После проведения поверхностной модификации образцы протестированы на предмет фотопроводимости. Результаты измерений показывают обнадеживающие результаты для практических применений, следовательно, мы считаем их перспективными материалами для фотоэлектрических приложений.

## Благодарность

Исследования были финансированы Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08856436).

## Библиографические ссылки

1. Cheng Y., Arinze E.S., Palmquist N. and Thon S.M. Advancing colloidal quantum dot photovoltaic technology. *Nanophotonics* 2016; 5(1): 31-54.
2. Purcell-Milton F., Vishneratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O. and Gun'ko Y.K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* 2017; 11(9): 9207-9214.
3. Yu J., Zhang C., Pang G., Sun X.W. and Chen R. Effect of Lateral Size and Surface Passivation on the Near-Band Edge Excitonic Emission from Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; (11): 41821-41827.
4. Litvin A.P., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikau A.V., et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization. *J. Phys. Chem. C* 2013; (117): 12318-12324.
5. Van der Bok J.C., Dekker D.M., Peerlings M.L.J., Salzmann B.B.V. and Meijerink A. Luminescence Line Broadening of CdSe Nanoplatelets and Quantum Dots for Application in w-LEDs. *J. Phys. Chem. C* 2020; (124): 12153-12160.
6. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H. and Dubertret B. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 2014; (24): 295-302.
7. Jana S., Phan T.N.T., Bouet C., Tessier M.D., Davidson P., Dubertret B. et al. Stacking and Colloidal

- dal Stability of CdSe Nanoplatelets. *Langmuir* 2015; 31(38): 10532-9.
8. Yang J.-H., Yin W.-J., Park J.-S., Burst J., Metzger W.K., Gessert T., et al. Enhanced p-type dopability of P and As in CdTe using non-equilibrium thermal processing. *Journal of Applied Physics* 2015; (118): 025102.
  9. Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., et al. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater* 2013; (25): 2455-2462.
  10. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M. and Weller H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine - Trioctylphosphine Oxide - Trioctylphosphine Mixture. *Nano Letters* 2001; 1(4): 207-211.
  11. Vasiliev R.B., Lazareva E.P., Karlova D.A., Garshev A.V., Yao Y., Kuroda T., et al Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange. *Chem. Mater.* 2018; (30): 1710-1717.
  12. Звайгзне М.А., Александров А.Е., Гольцяпин Я.В., Лыпенко Д.А., Тамеев А.Р., Никитенко В.Р., и др. Разработка и исследование фотовольтаических структур на основе слоев квантовых точек PbS с различными лигандами. *Письма в ЖТФ* 2018, 44(22): 25-32.
  4. Litvin A.P., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikau A.V., et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization. *J. Phys. Chem. C* 2013; (117): 12318-12324.
  5. van der Bok J.C., Dekker D.M., Peerlings M.L.J., Salzmänn B.B.V. and Meijerink A. Luminescence Line Broadening of CdSe Nanoplatelets and Quantum Dots for Application in w-LEDs. *J. Phys. Chem. C* 2020; (124): 12153-12160.
  6. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H. and Dubertret B. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 2014; (24): 295-302.
  7. Jana S., Phan T.N.T., Bouet C., Tessier M.D., Davidson P., Dubertret B. et al. Stacking and Colloidal Stability of CdSe Nanoplatelets. *Langmuir* 2015; 31(38):10532-9.
  8. Yang J.-H., Yin W.-J., Park J.-S., Burst J., Metzger W.K., Gessert T., et al. Enhanced p-type dopability of P and As in CdTe using non-equilibrium thermal processing. *Journal of Applied Physics* 2015; (118): 025102.
  9. Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., et al. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater* 2013; (25): 2455-2462.
  10. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M. and Weller H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine - Trioctylphosphine Oxide - Trioctylphosphine Mixture. *Nano Letters* 2001; 1(4): 207-211.
  11. Vasiliev R.B., Lazareva E.P., Karlova D.A., Garshev A.V., Yao Y., Kuroda T., et al Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange *Chem. Mater.* 2018; (30): 1710-1717.
  12. Zvaygzne M.A., Aleksandrov A.E., Gol'tyapin Ya.V., Lypenko D.A., Tameev A.R., Nikitenko V.R., i dr. Razrabotka i issledovanie fotovol'taicheskikh struktur na osnove sloev kvantovykh tochek PbS s razlichnymi ligandami. *Pis'ma ZhTF* 2018, 44(22): 25-32. (In Russian).
- ### References
1. Cheng Y., Arinze E.S., Palmquist N. and Thon S.M. Advancing colloidal quantum dot photovoltaic technology. *Nanophotonics* 2016; 5(1): 31-54.
  2. Purcell-Milton F., Vishratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O. and Gun'ko Y.K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* 2017; 11(9): 9207-9214.
  3. Yu J., Zhang C., Pang G., Sun X.W. and Chen R. Effect of Lateral Size and Surface Passivation on the Near-Band Edge Excitonic Emission from Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; (11): 41821-41827.

## CARRIER TRANSPORT MECHANISMS IN ION-IMPLANTED SILICON-ON-INSULATOR STRUCTURES WITH InSb CLUSTERS

Alexander K. Fedotov<sup>1)</sup>, Ida Tyschenko<sup>2)</sup>, Julia Fedotova<sup>1)</sup>, Alexey Pashkewich<sup>1), 3)</sup>, Ivan Svito<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Babrujskaja Str., 220030 Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup>*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,  
13 Lavrentyev Avenue, 630090 Novosibirsk, Russia*

<sup>3)</sup>*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*

In this paper, we examine carrier transport mechanisms in Silicon-on-Insulator (SOI) structures, containing InSb nanoparticles in SiO<sub>2</sub> layer, before and after annealing at 1273 K. The comparison of temperature dependences of current-voltage (I-V) characteristics allowed us to determine the mechanisms of carrier transport (hopping and zone-like) in this nanostructures and estimate some transport parameters in the temperature range of 2-300 K. The measurements have confirmed the presence of Foulmer-Nordheim and hopping mechanism contributions into low-temperature I-V characteristics of the studied SOI structures.

**Keywords:** SOI structures; InSb nanoparticles; Silicon oxide; I-V characteristics; carrier transport.

### Introduction

To produce different functional elements on the overall silicon platform with the increased integral circuits (IC) operation rate, many of hybrid structures are developed. Among them, the nano dimensional A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> compound crystals combined with a well established Si-based technology are proposed to attain these objectives [1-6]. Among all A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> compounds, direct energy band structure of InSb and high values of electron and hole mobilities (80,000 and 1250 cm<sup>2</sup>/V·s, respectively) provides its suitability to the increasing IC operation rate [3] and high quantum efficiency that allows the applicability of this compound in optoelectronics. These nanocrystals are ideal objects for detecting a quantum-size effects due to very small values of the effective masses of charge carriers (0.015m<sub>0</sub> for electrons and 0.39m<sub>0</sub> for holes) as well as spin-orbital splitting [7-9].

The silicon dioxide dielectric constant modification by the incorporation of InSn nanocrystals (NPs) is very important for the design of memory devices, as well as for modeling the gate dielectric characteristics [10-12]. These NPs incorporated into a dielectric matrix should exhibit specific current-voltage (I-V) characteristics as well due to particular tunneling mechanisms of

charge carrier transport between NPs [14, 15].

InSb nanocrystals, embedded into SiO<sub>2</sub> layers, being important materials for modern electronics and optoelectronics, can be formed using ion-beam techniques [4,5]. An additional influencing technological factor for manufacturing of such devices is post-implantation annealing as well, which causes changes both in crystalline and band structure of the formed phases [6].

Therefore, InSb can be considered as an alternative materials when creating hybrid thin-film silicon-based structures. However, compared to other semiconductor materials, there is not so much literature data on the carrier transport in InSb-NPs/SiO<sub>2</sub> based thin-film nanostructures. So, the purpose of this paper to present the results of carrier transport mechanisms depending on temperature and structural peculiarities of the modified SiO<sub>2</sub> layers with buried InSb NPs in Silicon-on-Insulator (SOI) nanostructures which are responsible for their striking electronic properties.

### Experimental

In this paper we study carrier transport properties in SOI structures containing InSb NPs in the buried SiO<sub>2</sub> layer were produced by the DeleCut technology described in [16].

They were manufactured using 300 nm thick silica layer, which was grown by heating a p-type (100) silicon wafer with 100 mm diameter, in which  $\text{In}^+$  and  $\text{Sb}^+$  ions were implanted with energies of 200 keV in doses of  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 1). We have studied both initial (pristine) samples after implantation and samples subjected to post-implantation annealing in an atmosphere of  $\text{N}_2$  at the temperatures  $T_a = 1273 \text{ K}$  for 30 minutes. Details of manufacturing and annealing procedures as well as the structural properties of SOI samples are presented in [5, 6].

The current-voltage (I-V) characteristics of the modified  $\text{SiO}_2$  layers were measured on samples  $2 \times 3 \text{ mm}^2$  in size as a function of the temperature that was ranged from 30 K to 300 K using a close-cycle Cryogen-Free Measuring System (CFMS, Cryogenic Ltd., London). For this purpose, the 50 mm thick Al foils were spark welded on rear and front sides of the as-implanted and annealed samples. Then, indium contacts with copper wires 0.1 mm in diameter were attached to aluminum by ultrasonic soldering. Then these wires were soldered to the gold-plated electrical contacts of a special measuring cell. The cell with the sample was inserted into a special measuring probe, which was placed in a cryostat and connected to the measuring circuit. The measurement details were described in [13].

## Results and discussion

Examples of the experimentally measured temperature dependences of the transversal I-V characteristics in the implanted and annealed samples are shown in Fig. 1. As can be seen, the I – V characteristics of both samples are asymmetric and after annealing have no hysteresis practically. In addition, at the same applied bias voltages  $U$ , slightly less currents flow through the initial (unannealed) sample than those of the annealed one, which indicates more low-Ohmic behaviour of the latter. This fact can be associated with the shunting effect of InSb nanoparticles inside the dielectric layer of  $\text{SiO}_2$  (since the resistance of InSb is obviously lower than

that of silicon oxide, including due to disordering of silicon oxide by implantation.

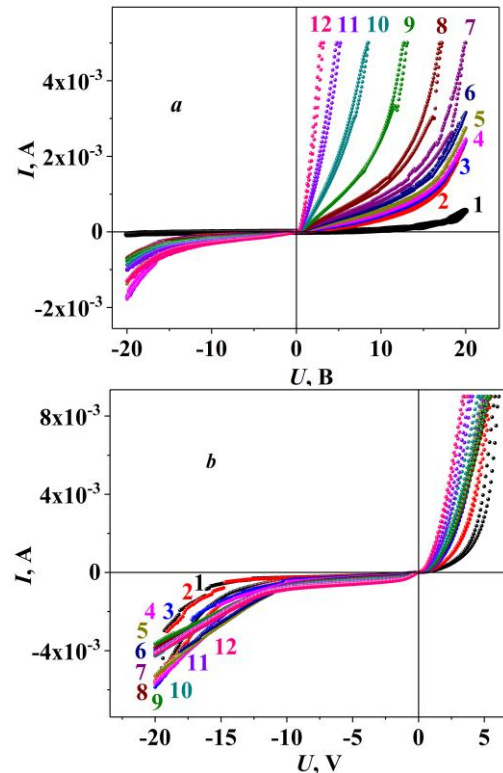


Fig. 1. I-V characteristics of the pristine (a) and annealed (b) samples at different temperatures  $T$ , K: 1 - 30; 2 - 50; 3 - 75; 4 - 100; 5 - 125; 6 - 150; 7 - 175; 8 - 200; 9 - 225; 10 - 250; 11 - 275; 12 - 300

To reveal the mechanisms of carrier transport in the studied samples, the experimental I-V characteristics in the form of dependences of current  $I$  (current density  $J$ ) on bias voltage  $U$  (electric field strength  $E$ ) and temperature  $T$  were rearranged in coordinates corresponding to different models of carrier transport for metal-insulator-semiconductor structures, which would give linearization in any range of temperatures and (or) electric field strengths.

As can be seen from Fig. 1a, for an unannealed sample in weak electric fields, the experimental I-V characteristics are well linearized in Arrhenius coordinates  $\log I(U = \text{const}) - (1/T)$  at low temperatures, while for the annealed sample in Fig. 1b, such linearization of the curves is not observed.

At the same time, as follows from Fig. 2, linearization in the coordinates  $\log (J/E^2) - (1/E)$  takes place in strong electric fields.

In accordance with the Fowler-Northheim



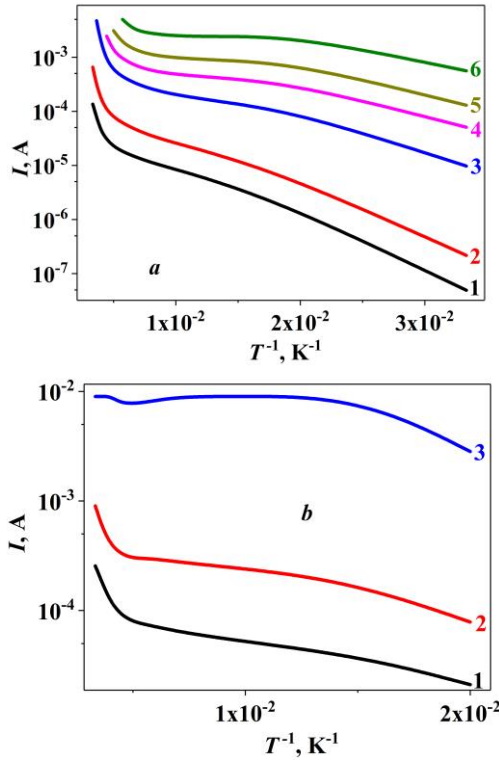


Fig. 2. Temperature dependences of the I–V characteristics of the pristine (a) and annealed (b) samples at different bias voltages  $U$ , V: 1 - 0.5; 2 - 1.0; 3 - 5.0; 4 - 10.0, 5 - 15.0; 6 - 20.0

this case, as can be seen from the comparison of Fig. 2a and 2b, the current density in which this linearization manifests itself in the annealed sample strongly depends on temperature, in contrast to the initial (un-annealed) ones.

model [17], if the strong field criterion is satisfied,  $eE > \varphi_0$ , that is, at  $(5-7) \cdot 10^6$  B/см, the described behavior of the I–V characteristic corresponds to tunneling of charge carriers between InSb nanoparticles and is described by the relation

$$J(V, T) = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi_0} \exp\left(-6.7 \times 10^6 \frac{\alpha^* \varphi_0^2}{E}\right) \quad (1)$$

This behavior means that, after annealing, the tunneling current in the investigated temperature range is significantly higher than that of an unannealed sample. Within the framework of this model (1), it is possible to determine the activation energy (in fact, the barrier height  $\varphi_0$ ) corresponding to the I–V characteristic curves in Fig. 2. The estimates have shown that the barrier height of the initial

SOI structure (before annealing) is significantly higher than in the annealed sample, however, in both cases, it slightly decreases with increasing temperature in the region of  $30 < T < 300$  K: from 154 meV to 131 meV after implantation and from 106 meV to 99 meV for the sample after annealing.

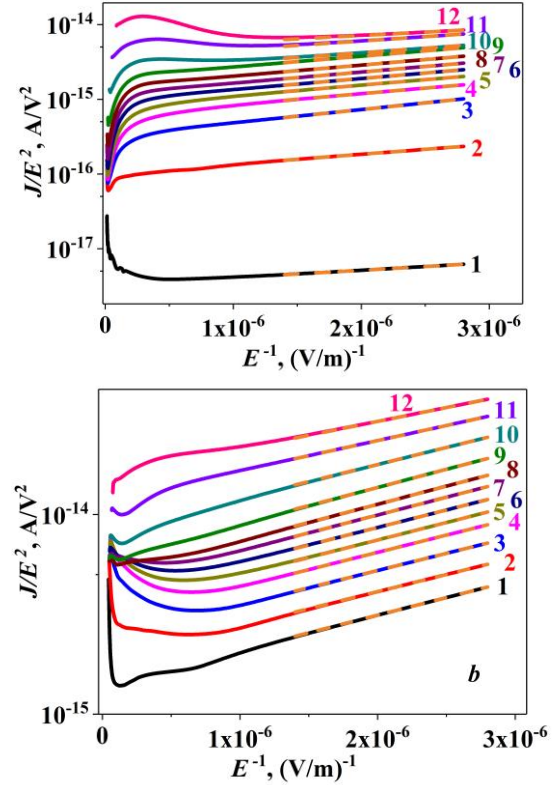


Fig. 3. Electric field dependences of the I–V characteristics of the initial (a) and annealed (b) samples at different temperatures  $T$ , K: 1 - 30; 2 - 50; 3 - 75; 4 - 100; 5 - 125; 6 - 150; 7 - 175; 8 - 200; 9 - 225; 10 - 250; 11 - 275; 12 - 300

The estimates made allow us to explain the important feature of the described above behavior of I–V characteristics: after the formation of InSb nanoparticles in the buried SiO<sub>2</sub> layer due to annealing of SOI structures I–V characteristics becomes to be changed significantly weaker with temperature. This can be explained by two reasons. The first of them consists in the aforementioned shunting effect of InSb nanoparticles, which form a second (parallel) channel of electrical transfer in the dielectric matrix due to the smaller, than that of silicon oxide, the band gap of indium antimonide. The second reason is due to the strong disordering of the implanted



silicon oxide layer prior to annealing.

On the whole, as can be seen from the figures presented and follows from the estimates made, the difference in the I–V characteristics of annealed and un-annealed samples is manifested mainly in weak electric fields (when the Fowler-Northheim model is not working). In strong fields, the I–V characteristics are determined, first of all, by the structural state of the silicon oxide layer, and the presence of InSb particles plays a lesser role. It can also be expected that, in the samples of un-annealed SOI structures, a certain role in the formation of the I–V characteristic can play the hopping of electrons by the localized states that have arisen as a result of implantation. However, this issue requires additional research.

## Resume

Based on the study of the temperature dependences of I-Vs in un-annealed and annealed at 1273 K SOI structures, it shows that in the temperature range of 30 - 300 K in strong electric fields, electric transport is realized by the Fowler-Nordheim tunneling mechanism. The estimates of the barrier heights  $\phi_b$ , conducted within the framework of the model (1) in the temperature range of 30 - 300 K, gives the values  $130 < \phi_b < 150$  meV for the initial and  $99 < \phi_b < 110$  meV for the annealed samples.

## References

1. Ko H., Takei K., Kapadia R., Chuang S., Fang H., Leu P.W. et al. Ultrathin compound semiconductor on insulator layers for high-performance nanoscale transistors, *Nature* 2010; 468: 286-289.
2. Ford A.C., Yeung C.W., Chuang S., Kim H.S., Plis E., Krishna S. et al. Ultrathin body InAs tunneling field-effect transistors on Si substrates, *Appl. Phys. Lett.* 2011; 98: 113105-1-6.
3. Takei K., Kapadia R., Fang H., Plis E., Krishna S., Javey A. High quality interfaces of InAs-on-insulator field-effect transistors with ZrO<sub>2</sub> gate dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* 2013; 102: 153513.
4. Prucnal S., Zhou Sh., Ou X., Facsko S., Liedke M.O., Bregolin F. et al. III-V/Si on silicon-on-insulator platform for hybrid nanoelectronics, *J. Appl. Phys.* 2014; 115: 074306.
5. Zukowski P., Koltunowicz T., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E. Charge carrier transport and dielectric permittivity in SiO<sub>2</sub> films with InSb nanoparticles. International Forum “Microelectronics – 2020”. XIII International conference «Silicon – 2020». Abstract book: Crimea Republic, Yalta September 21–25, 2020 / Ed. by E.S. Gornev. Moscow: MAKS Press, 2020. p. 112-114. (In Russian).
6. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E. Carrier transport and dielectric permittivity of SiO<sub>2</sub> films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals. *J. Alloys Compd.* 2020; 846-861.
7. Igarashi Y., Jung M., Yamamoto M., Oiwa A., Machida T., Hirakawa K., Tarucha S. Spin-half Kondo effect in a single self-assembled InAs quantum dot with and without an applied magnetic field, *Phys. Rev. B* 2007; 76: 081303(R).
8. Takahashi S., Igarashi Y., Deacon R.S., Oiwa A., Shibata K., Hirakawa K., Tarucha S. Quantitative evaluation of spin-orbit interaction in InAs quantum dots, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009; 150: 22084-1-5.
9. Zhang X.W., Xia J.B., Rashba spin-orbit coupling in InSb nanowires under transverse electric field, *Phys. Rev. B* 74 (2006): 075304-1-4.
10. Tiwari S., Rana F., Hanafi H., Hartstein A., Crabbe E.F., Chan K. A silicon nanocrystals based memory, *Appl. Phys. Lett.* 1996; 68: 1377-1379.
11. Lombardo S., De Salvo B., Gerardi C., Baron T. Silicon nanocrystal memories, *Microelectron. Eng.* 2004; 72: 388-394.
12. Dimitrakis P., Kapetanakis E., Tsoukalas D., Skarlatos D., Bonafos C., Ben Assayag G. et al. Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam synthesis, *Solid State Electron.* 2004; (48): 1511-1517.
13. Fedotov A.K., Prischepa S.L., Fedotova J.A., Bayev V.G., Ronassi A.A., Komissarov I.V. et al. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles, *Physica E: Low-dimensional Systems* 2020; 117: 113790-1-5.
14. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Czarnacka K., Bondariev, Boiko O., Svito I.A., Fedotov A.K. Dielectric properties of nanocomposite (Cu)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> produced by ion-beam sputtering, *J. Alloys Compd.* 2015; 652: 444-449.
15. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Bondariev V., Fedotov A.K., Fedotova J.A. Determining the percolation threshold for (FeCoZr)<sub>x</sub>(CaF<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> nanocomposites produced by pure argon ion-beam sputtering, *J. Alloys Compd.* 2016; 683: 62-66.
16. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals in the buried SiO<sub>2</sub> layer of a silicon-on-insulator structure. *Semiconductors* 2014; 48: 1196-1201.
17. Chen D., Li C., Zhu Z., Fan J., Wei S. Interface effect of InSb quantum dots embedded in SiO<sub>2</sub> matrix. *Phys. Rev. B* 2005; 72(7): 075341-1-7.

## STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS GROWN BY MAGNETRON SPUTTERING

I. Parkhomenko<sup>1)</sup>, L. Vlasukova<sup>1)</sup>, I. Romanov<sup>1)</sup>, D. Caffrey<sup>2)</sup>, A. Zhussupbekova<sup>2)</sup>, D. Korolev<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by, romivan@bsu.by*

<sup>2)</sup>*School of Physics, Trinity College, The University of Dublin, Dublin 2, Ireland,  
dcaffrey@tcd.ie, zhussuppa@tcd.ie*

<sup>3)</sup>*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 4 Ashgabad Str.,  
603105 Nizhny Novgorod, Russia, dmkorolev@phys.unn.ru*

ZnO films of different thicknesses have been formed on quartz and oxidized Si substrates using a magnetron sputtering technique. RS and PL spectroscopy as well as measurements of absorption and reflectance spectra were used in order to investigate a phase composition and optical properties of deposited films. RS data confirmed the wurtzite structure of ZnO as well as the presence of Zn<sub>i</sub>, V<sub>O</sub>, or defect complexes containing Zn<sub>i</sub> and V<sub>O</sub> in ZnO. Thin ZnO films (14 and 40 nm) revealed an optical reflectance lower than that of bare SiO<sub>2</sub>/Si substrates in the visible and IR range. Annealed ZnO films exhibit strong emission in blue and red spectral range. It indicates a potential application of them as antireflection coatings for silicon based solar cells and light-emitting structure.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>/Si wafers; magnetron sputtering; ZnO thin films; structure and optical properties; oxide electronics.

### Introduction

Zinc oxide (ZnO) has received widespread attention due to its remarkable properties in several fields that extend from optoelectronic devices up to pharmaceutical applications. ZnO is characterized by good transparency and such interesting properties as high electrical conductivity [1, 2], diluted ferromagnetism, multiferroic properties above room temperature [3, 4] and resistive switching behavior [5-7]. These properties make ZnO a promising candidate for applications as non-volatile resistive memory [8], spintronic devices with high energy efficiency and integrated photonic devices [9, 10]. Semiconducting metal oxides with large bandgap (thus transparent to the visible range of radiation, such as ZnO with a bandgap of ~3.37 eV) can be used to fabricate thin-film transistors with high channel mobility [11]. In view of possible technological applications, it is interesting to explore the growth of thin ZnO films on Si wafers.

Here we present an investigation of structural and optical properties of thin ZnO films formed on Si and quartz wafers by magnetron sputtering.

### Experiment

There were two sets of samples. For the first set, the initial samples of 1×1 cm<sup>2</sup> were cut from the thermally oxidized n-type Si wafer with SiO<sub>2</sub> thickness of 40 nm. The second set included the samples of quartz glass. All samples were ultrasonically cleaned in isopropanol for ten min prior to deposition. The ZnO deposition was carried out at 300 °C using magnetron sputtering of 2.00'' ZnO target with 50 W applied power in an Ar atmosphere at pressure of 10<sup>-3</sup> mbar. The thicknesses of deposited ZnO films (*d*) were 14, 40 and 100 nm. After deposition a part of samples was annealed at 500 °C for 1 hour in oxygen.

To investigate ZnO phase composition Raman measurements were performed in backscattering geometry with Nanofinder High End micro-Raman spectrometers (LOTIS TII) using a 532-nm (2.3 eV) laser beam, far from the resonance condition of ZnO. Optical spectra (transmission (*T*) and reflectance (*R*)) were studied at room temperature in the spectral range of 190–2500 nm by means of Lambda 1050 spectrometer (Perkin Elmer). Absorption coefficients ( $\alpha$ ) were calculated by the formula:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{1-R}.$$

A room-temperature photoluminescence was studied using the He-Cd laser beam at the wavelength  $\lambda = 325$  nm as excitation source.

## Results and discussion

Fig. 1 shows the Raman spectra of ZnO films on quartz and Si substrate.

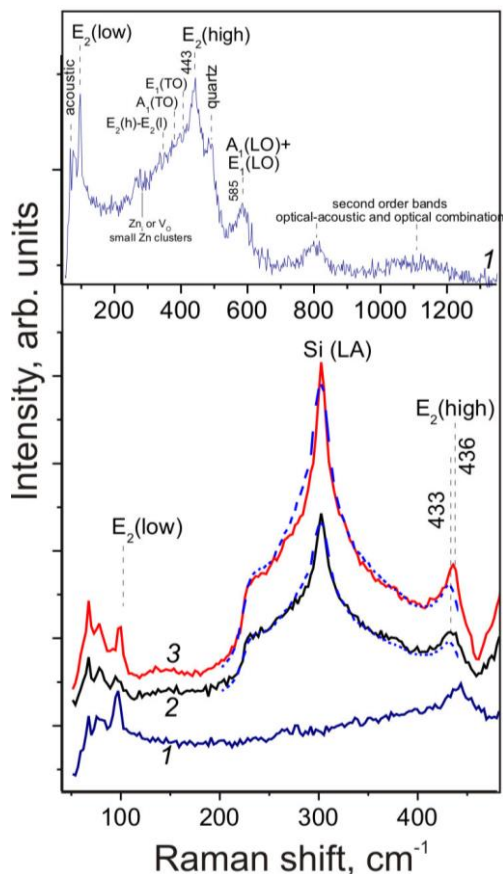


Fig.1. Raman spectra of ZnO (100 nm) films formed on quartz substrate (1) and on SiO<sub>2</sub>/Si substrate before (2) and after annealing (3). The dashed lines are corresponding normalized spectra of SiO<sub>2</sub>/Si substrate

Raman spectra of ZnO films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si as well as on quartz substrate exhibit band at 99 cm<sup>-1</sup>. The presence of E<sub>2</sub> (high) peak at 443 cm<sup>-1</sup> confirms the wurtzite structure of ZnO. The shift this peak from tabular value (437 cm<sup>-1</sup>) is possibly caused by the compressive strain in the film. The presence of band at 585 cm<sup>-1</sup> in ZnO is commonly assigned to zinc interstitials (Zn<sub>i</sub>), oxygen vacancies (V<sub>O</sub>), or defect complexes containing Zn<sub>i</sub> and V<sub>O</sub>. The band at 584 cm<sup>-1</sup> (LO-quasi-mode) related to Zn<sub>i</sub> and V<sub>O</sub> defects exhibits only for the samples on quartz substrate. One

can conclude, the film deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate contains lesser defects in comparison with film on quartz substrate. Unfortunately, the ZnO characteristic band at ~437 cm<sup>-1</sup> overlaps with signal from Si (at 432 cm<sup>-1</sup>). However, on closer inspection, one can see weak increase and shift of this band after annealing. Besides, annealing results in an increase of ZnO band at 90 cm<sup>-1</sup>. Thus, annealing improves crystalline quality of ZnO films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate. It should be noted that the position of E<sub>2</sub> (high) band for films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate is closer to standard one at 437 cm<sup>-1</sup>. So, the ZnO film on SiO<sub>2</sub>/Si substrate is not stressed, unlike the film on quartz substrate.

Fig. 2 depicts optical spectra of ZnO films on quartz substrates.

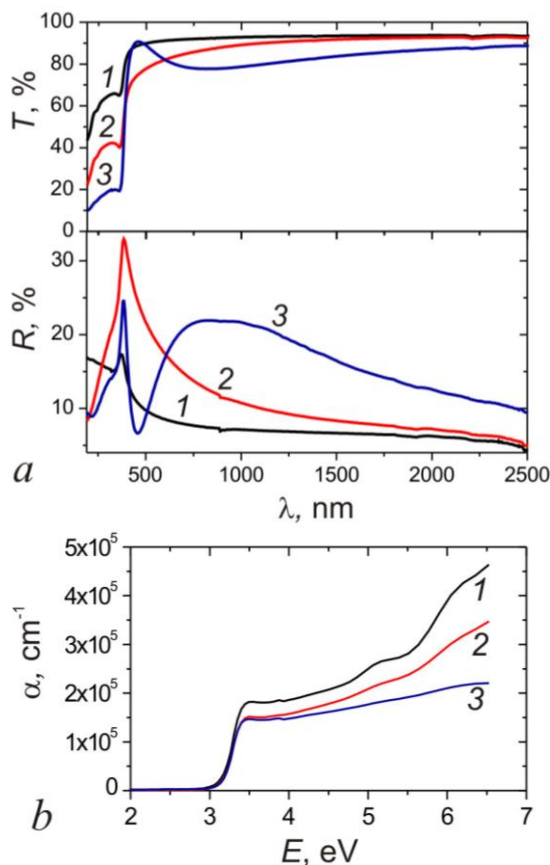


Fig.2. Transmittance, reflectance (a) and absorption (b) spectra of ZnO films with thicknesses 14 (1), 40(2) and 100 nm (3) deposited on quartz substrates

One can see from Fig. 2 that ZnO films are characterised with high transmission in the range of 400-2500 nm. The thicker ZnO films exhibit higher reflectance than the thin-

ner ones in the IR wavelength range. The thinner films exhibit higher absorption in UV range maybe due to more free charge carriers.

It is known, the absorption coefficient is related to the photon energy ( $E$ ) as given by Tauch's equation:

$$\alpha E = A(E - E_g)^{1/2}.$$

Fig. 3 presents photon energy ( $E$ ) versus  $(\alpha E)^2$  for ZnO thin films with different thicknesses. The optical band gap determined by extrapolating the straight portion to the energy axis is about of 3.23 eV for ZnO films on quartz substrates. For bulk crystalline ZnO this value is 3.8 eV. This suggests the existence of stress effect and/or shallow levels in band gap.

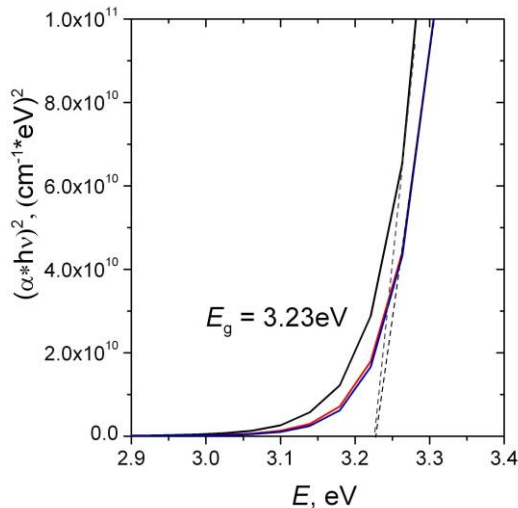


Fig. 3. Photon energy ( $E$ ) versus  $(\alpha E)^2$  for ZnO thin films with different thicknesses on quartz substrates

Fig. 4 depicts the reflectance spectra of as-deposited and annealed ZnO films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates which opaque in visible range. Thin ZnO films (14 nm) reveal an optical reflectance lower than that of bare  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates in the visible and IR range. It indicates a potential application of them as anti-reflection coatings for silicon based solar cells. By varying the thickness, a reflection minimum can be achieved at different spectral range: 600 and 1070 nm for 40 nm and 100 nm ZnO films, respectively.

Annealing doesn't result in notable change in reflectance spectra of ZnO films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. However, it should be not-

ed, that thick ZnO(100 nm) film exhibits the typical maximum of reflectance of ZnO at 365 nm. Annealing results in increase and blue shift of the maximum up to 370 nm. It can indicate increase of optical band gap via annealing.

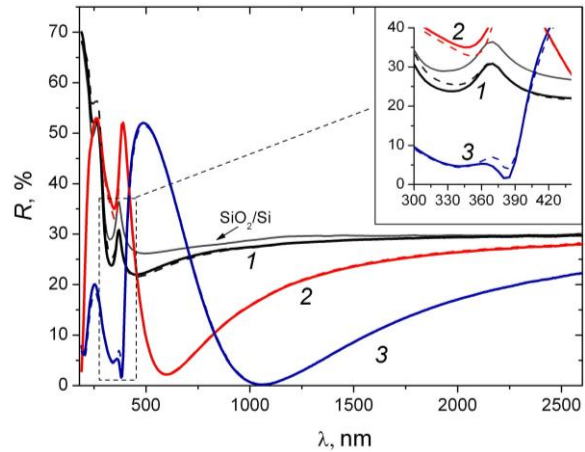


Fig. 4. Reflectance spectra of bare  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  structure and ZnO films with thicknesses 14 (1), 40(2) and 100 nm (3) deposited on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates before and after annealing (dashed lines)

Fig. 5 presents PL spectra of ZnO films (100 nm) on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates as well as for bare  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  structure. The band with maximum at 2.85 eV is registered for as-deposited ZnO film as well as for bare  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  structure. Therefore, the emission at 2.85 eV can originate from the silica layer mainly by oxygen-deficiency centres. One can see UV emission peak at 3.24 eV in the PL spectra of as-deposited and annealed ZnO film. It is near band edge emission of ZnO attributed to free or bound exciton radiative recombination. It indicates a high crystalline quality of ZnO. Increasing UV emission after annealing indicates further crystal structure improvement. Increasing red emission (1.7 – 2.3 eV) after annealing in oxygen can be explained via an increase of concentration of Zn vacancies or O interstitials due to increase of oxygen content in film.

## Conclusions

Structure and optical properties of ZnO films deposited on quartz and oxidized Si by magnetron sputtering have been studied. RS data confirms the wurtzite structure of ZnO

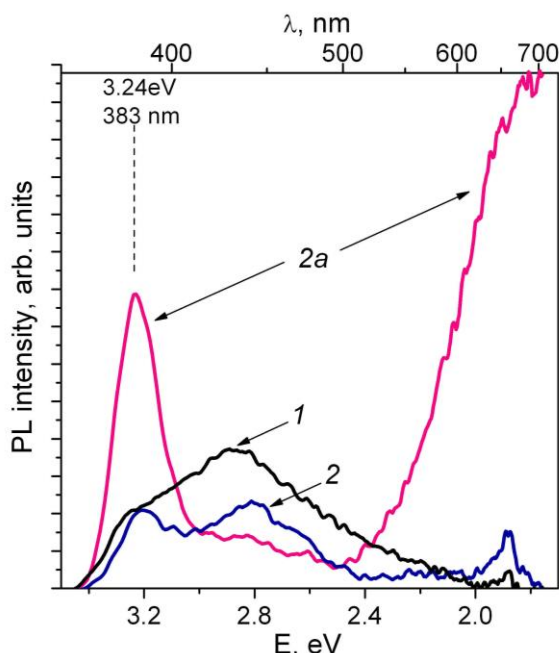


Fig. 5. PL spectra of annealed SiO<sub>2</sub>/Si substrate (1) and ZnO (100 nm) film deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate before (2) and after annealing (2a)

as well as the presence of Zn<sub>i</sub>, V<sub>O</sub>, or defect complexes containing Zn<sub>i</sub> and V<sub>O</sub> in ZnO.

Analysis of RS data reveals, too, that the films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates contain less defects in comparison with the films on quartz substrates.

ZnO films are characterized with high transmission in the range of 400 – 2500 nm. The optical band gap for ZnO films on quartz substrates is about of 3.23 eV. For bulk crystalline ZnO this value is 3.8 eV. A decrease of the band gap value in our experiment can be explained via an existence of stress effect or shallow levels in the band gap. Thin ZnO films (14 nm) on SiO<sub>2</sub>/Si substrates reveal an optical reflectance lower than that of initial SiO<sub>2</sub>/Si substrates in the visible and IR electromagnetic range. It indicates a potential application of ZnO films as antireflection coatings for silicon based solar cells. Change in reflectance spectra of thick ZnO film (100 nm) after annealing indicates improvement of its crystal quality.

PL data confirm a high crystalline quality of ZnO (100 nm) film annealed in oxygen at 500 °C for 1 hour. Increasing red emission (1.7 – 2.3 eV) after annealing can be ascribed to an increase of concentration of Zn vacan-

cies or O interstitials due to increase of oxygen content in film.

## References

1. Chang J.F., Wang H.L., Hon M.H. Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films formed by RF reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* 2000; 211: 93-97.
2. Mass J., Bhattacharya P., Katiyar R.S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Material Science and Engineering* 2003; B. B103: 9-15.
3. Liu H., Wang Y., Wu J., Ahang G., Yan Y. Oxygen vacancy assisted multiferroic property of Cu-doped ZnO films. *Physical Chemistry* 2015; 14: 9098-9105.
4. Yang Y.C., Zhong C.F., Wang X.H., He B., Wei S. Q. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics* 2008; 104: 064102.
5. Chang W.Y., Lai Y.C., Wu T.B., Wang S.F., Chen F., Tsai M.J. Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters* 2008; 92: 022110.
6. Karthik K.R.G., Prabnakar R.R., Hai L., Batabyal S.K., Huang Y.Z., Mhaisakar S. G. A ZnO nanowire resistive switch. *Applied Physics Letters* 2013; 103: 123114.
7. Yang Yu., Gao P., Gaba S., Chang T., Pan X., Lu W. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. *Nature Communications* 2012; 3: 732.
8. Bibes M., Barthélémy A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials* 2008; 7: 425-426.
9. Namoune A., Touam T., Chelouche A. Thickness, annealing and substrate effects on structural, morphological, optical and waveguiding properties RF sputtered ZnO thin films. *Journal of Materials Science -Materials in Electronics* 2017; 28: 2207-2219.
10. Meriche F., Touam T., Chelouche A., Dehimi M., Solard J., Fisher A., Boudrioua A. et al Post-annealing effects on the physical and optical waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films. *Electronics Materials Letters* 2015; 115: 826-870.
11. Divine Kh.N., Shashi P., Anjana D., Richard B.M. Cross Electrical Performance and Stability of ZnO Thin-Film Transistors Incorporating Gadolinium Oxide High-k Dielectrics. *Advances in Materials* 2018; 7: 137-143.



## INFLUENCE OF DOPING WITH IRON ON NANOSTRUCTURE FORMATION OF ALUMINUM THIN FILMS ON GLASS SUBSTRATE

Iya Tashlykova-Bushkevich<sup>1)</sup>, Ann Izmailovich<sup>1)</sup>, Iuliana Stoliar<sup>2)</sup>,  
Anastasiya Ahkapkina<sup>1)</sup>, Angelica Derkach<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by*

<sup>2)</sup>*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*

The surface nanostructure of Al and Al-1.5 at. % Fe alloy films obtained by ion-beam-assisted deposition on glass substrates have been investigated by means of scanning probe microscopy (SPM) and scanning electron microscopy (SEM). Analysis of SPM images of the surface of deposited thin films has been performed to plot histograms of the distribution of heights of peaks and valleys of the surfaces. It was revealed that doping with iron increases the morphological heterogeneities of the surface of films. The average roughness of film surface is increased from 23.74 to 38.52 nm with an increase in coating time from 6 to 10 h. Meanwhile, the average diameter of micro-droplets on the surface of films decreases by 1.6 times with increasing the deposition time. The new hybrid parameter  $k$  was calculated in addition to the ISO roughness parameters to obtain information about the quantitative ratio of the transverse and longitudinal roughness parameters of the nanorelief of samples. The correlation of the film roughness parameters with the size and density of particles of the micro-droplet fraction was established.

**Keywords:** ion-beam-assisted deposition; scanning probe microscopy; scanning electron microscopy; Al-Fe alloys.

### Introduction

Nowadays, thin metal films formed using ion-assisted thin-film coating technologies [1] have become widely spread as reflective, reinforcing, conductive and dielectric coatings. This work aims to study using scanning probe microscopy (SPM) and scanning electron microscopy (SEM) the nanostructure of the coating of Al-1.5 at. % Fe on glass substrates obtained by ion-beam-assisted deposition (IBAD) [2], when during the deposition of a neutral metal fraction the formed film is irradiated by ions of the ionized metal fraction. The selection of Al-Fe alloy system is determined by the prospects of expanding the field of application of aluminum-based materials in nanotechnology, as well as optical films of metals on glass substrates for modern electronics and solar photoenergy devices [3].

In addition to the amplitude parameters of roughness, quantitative information about the transverse (height) and longitudinal characteristics of the nanorelief was obtained during the analyzing the surface morphology of samples using SPM. The presented analytical approach to the description of the structure of samples on basis of SPM imaging includes the determination of ISO roughness parameters for films and the experimental data approxi-

mation with the normal distribution law. The research hybrid coefficient  $k$  is proposed to be used in addition to diagnose the surface quality of the film/substrate system and assess changes in the shape of the irregularities of the nanorelief profile [4].

### Materials and research methods

Ion-beam-assisted deposition of films of aluminum (99,995) and its Al-1.5 at. % Fe alloy was carried out using a resonance ion source of vacuum arc plasma ( $P = 10^{-2}$  Pa) at an accelerating voltage  $U=3.0$  kV, an ion current of  $\sim 100$   $\mu$ A, a current density of 5.1  $\mu$ A / cm<sup>2</sup>, and a deposition rate of  $\sim 0.1$ -0.2 nm / min. The deposition time of Al film was 10 h, while the time of coating formation for Al-Fe alloy was 6 h and 10 h. The calculated values of the thicknesses of Al-Fe alloy films were 50 and 90 nm, respectively. The nanostructure of the films was studied using SPM on an NT-206 atomic force microscope (AFM) and SEM on a LEO1455VP microscope with "HKL CHANNEL5" backscattered electron diffraction camera. The average diameter  $\bar{D}$ , the volume fraction  $V$ , and the specific surface area of the boundaries  $S_{sp}$  of the droplet fraction of microparticles on the surface of samples were determined by the se-



cant method.

The amplitude roughness parameters such as average roughness  $R_a$  and the root-mean-square roughness  $R_q$  were measured for samples using SPM data and image processing by *SurfaceXplorer* software. Taking into account the aperiodicity of the structural elements of the surface nanorelief of metal films, a new hybrid research parameter was calculated, depending on both the amplitude and spacing roughness: parameter  $k = R_z/S$ , where 10-point height of profile irregularities  $R_z$  is the amplitude roughness parameter, mean spacing of adjacent local peaks  $S$  is the spacing roughness parameter. Since the *SurfaceXplorer* software does not calculate  $R_z$  and also does not allow to determine the spacing parameters of roughness, an algorithm for analyzing and statistical processing of SPM data was additionally developed and implemented using the *Microlab Origin* software package and *MS Excel*. Analytical determination of parameter  $k$  was implemented by calculating the  $R_z$  and  $S$  parameters using standard formulas [4,5]. Once a measurement of  $R_a$  parameter for each separate specimen required to obtain SPM data for at least 5 surface areas of the film, the parameter  $k$  was determined for the area, the roughness of which matched the averaged value of the  $R_a$ . Note, the parameter of the average roughness was chosen to verify the accuracy of the results of introduced analytical processing. The maximum difference between the results obtained for  $R_a$  by these two approaches (analytical one and *SurfaceXplorer* software) was within  $\pm 5\%$ .

## Results and their discussion

It was found that the surface of a typical glass substrate has a fine-element morphology

and exhibits slight surface roughness ( $R_a=0.17$  nm,  $R_q=0.22$  nm) as well as a considerable uniformity of roughness across the entire area of the specimen. The ion-beam-assisted deposition of films on glass substrates results in the formation of surfaces, the roughness of which is determined by irregularities of different geometric types with varying degrees of heterogeneity depending on the element composition of the samples and deposition time.

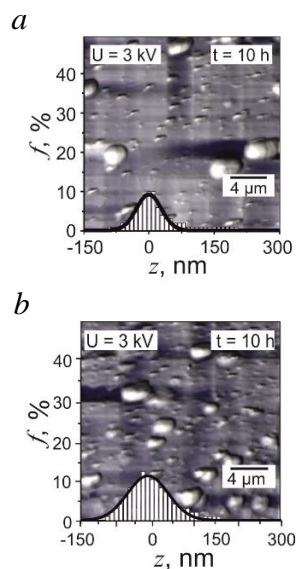


Fig. 1. SPM images of thin films of Al (a) and Al-1.5 at.% Fe alloy (b) deposited on glass substrate ( $U=3$  kV,  $t=6$  h) and the corresponding distribution histograms of heights of peaks and valleys of the surface nanorelief

*SurfaceXplorer* software was used to analyze the captured SPM images: extract the  $x$ - $z$  coordinates of the roughness profiles and calculate roughness parameters  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$  and  $S$  for glass substrate and films deposited under different conditions. The parameters that characterize the morphological features of the surface of glass substrate and films are shown in Table 1. A typical SPM image of the surface

Table 1. Values of parameters describing the morphology and topography of glass substrate, films of Al and Al-Fe alloy deposited on the glass substrate

Sample	$t$ , h	$R_a$ , nm	$R_q$ , nm	$k$ , $10^{-2}$	$\bar{D}$ , $\mu\text{m}$	$V$ , %	$S_{sp}$ , $10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$
Glass substrate	-	0.17	0.22	0.04	-	-	-
Al (99.995)	10.0	31.51	51.52	2.53	0.88	5.45	20.21
Al-1.5 at. % Fe	6.0	23.74	37.09	1.2	1.02	2.83	9.14
Al-1.5 at. % Fe	10.0	38.52	58.33	3.2	0.62	4.05	21.44

of Al-Fe alloy film deposited on glass substrate at  $U=3$  kV for 6 h is illustrated in Fig. 2a. For each samples Within the sampling length the roughness profiles  $z(x, y)$  were plotted along 11 horizontal lines (labeled from 1 to 11) drawn with an interval  $2 \mu\text{m}$  parallel to the X-axis to calculate the roughness parameters  $R_a$ ,  $R_z$  and  $S$  in respect to the middle line of each profile.

Figure 2b shows an example of the roughness profile for film surface of Al-Fe alloy ( $U=3$  kV,  $t=6$  h), extracted by scanning along the line labeled with the number 2 in SPM image in Fig. 2a. For comparison, Fig. 2b presents additionally two roughness profiles extracted for Al film and Al-Fe alloy deposited during 10 h, see Fig. 1. It demonstrates the case when roughness profiles with different shapes of irregularities extracted along the selected lines on the surface of different samples have almost the same value of average roughness ( $R_a \sim 30$  nm).

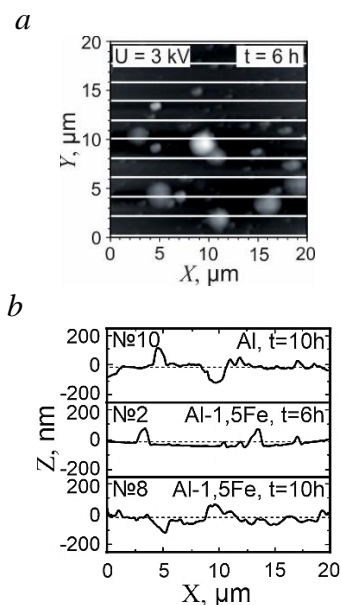


Fig. 2. SPM image of Al-1.5 at.% Fe alloy film ( $U=3$  kV,  $t=6$  h) with surface scan lines (a) and roughness profiles of films deposited on glass under different conditions (b)

To quantify the height distribution of the nanorelief elements on the film surface, a statistical analysis of the intersections of the extracted roughness profiles with auxiliary secants drawn with an interval 10 nm parallel to the X-axis was performed for each labeled scan line, and the corresponding histograms

were obtained, see Fig. 3a. The resulting histogram of the distribution over the size groups of the average measured values of the heights of peaks and valleys of the sample surface nanorelief was constructed by averaging of data of 11 histograms obtained for selected samples of each composition, see Fig. 3b. For comparison, the correspondent histogram provided by *SurfaceXplorer* software for the same film is shown in Fig. 3c.

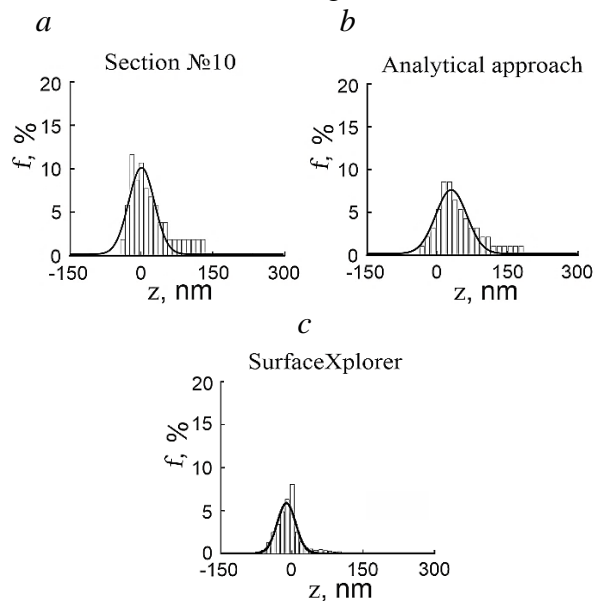


Fig. 3. Histograms of the distribution of heights of peaks and valleys of Al-1.5 at.% Fe alloy film ( $U=3$  kV,  $t=6$  h) shown in Fig. 2a: a – histogram of the roughness profile plotted along the scanning line No. 2, b and c – spatial nanorelief of the film surface with an area of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , determined using analytical processing of SPM data and application *SurfaceXplorer* software, respectively

As can be seen from Figs. 1 and 3, height histograms of films obtained using ion-beam-assisted deposition are unimodal, have a pronounced maximum and can be approximated by a normal (Gaussian) distribution. At the same time, some asymmetry of the histogram in the area of positive  $z$  values indicates a large number of local maxima relative to the middle line of the roughness profile in comparison with the Gaussian distribution. In particular, the root-mean-square roughness  $R_q$ , which characterizes the width of the height/depth distribution histogram, is increased if the film surface is coarser.

The measured analytically roughness parameters  $R_z$  and  $S$  allowed to calculate the

hybrid parameter  $k$ , which characterizes the spatial heterogeneity of the nanorelief of film surface. For Al-1.5 at.% Fe alloy films on glass substrate, it was found that there is the trend of increasing  $k$  along with the increase of average roughness  $R_a$ , see Table 1. With an increase in the deposition time from 6 h to 10 h, the surface of Al-Fe alloy films becomes more rough (value of  $R_a$  is in 1.6 times higher), and the  $k$  parameter increases by 2.7 times and reaches a value of  $3,2 \cdot 10^{-2}$ . Taking into account that there is a linear correlation between the parameters  $R_z$  and  $R_a$ , the next statement can be drawn: the distance between the protrusions of the profile irregularities decreases with increasing film thickness in the case of longer time of the film deposition, see Figs. 1b and 2a. Thus,  $k$  provides additional information about the shape of the surface irregularities across the area of the film and is in line with followed SEM data.

Figure 4 shows typical SEM images of thin films of Al and the Al-1.5 at. % Fe alloy deposited on glass substrate. It was found that these films are coatings without deformations. The characteristic roughness indicates that the surface of films has an island character. There are microparticles of the droplet fraction from the cathode material on the film surface, the size of droplets depends on the deposition time of the films. Most microparticles are spherical in shape. It was found that when aluminum is alloyed with iron, the volume fraction of microparticles on the surface of films deposited in 10 hours decreases by 25%. The specific surface area of the boundaries  $S_{sp}$  of the microparticles of the droplet fraction depends directly on time: it increases with increasing time. Thus, with an increase in the deposition time from 6 h to 10 h micro-droplet fraction increased by 2.3 times. At the same time, for the samples of the Al film and the Al-Fe alloy film, which were deposited during the same time ( $t=10$  h),  $S_{sp}$  has almost the same values.

These results are explained by the fact that the specific surface area of the boundaries  $S_{sp}$  of microparticles of the droplet fraction depends on their diameter and volume fraction.

In particular, it can be concluded that the number of droplets as well as their density increases with the decrease in their diameters. The diameter of droplet fraction microparticles on the film surface of Al-Fe alloy is considered to be lowered ( $t=10$  h) due to the imming of previously deposited microparticles as the film grows at longer film deposition times. It was established that the frequency curves of the distribution of the sizes of microparticles demonstrate a distinct positive deviation from the normal law and are satisfactorily described by lognormal distribution with the coefficient of determination  $COD$  ( $R^2$ ) 0.72-0.95.

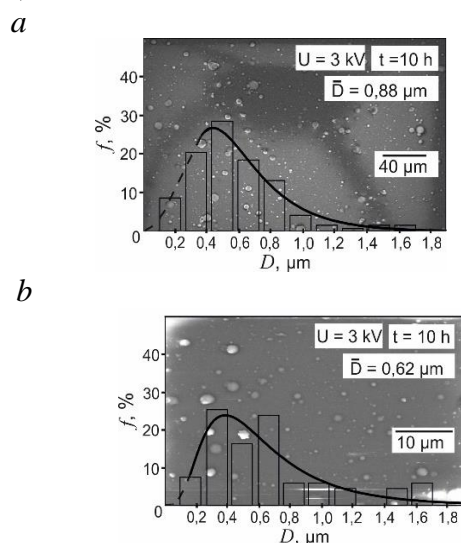


Fig. 4. SEM images of the surface of thin films of Al (a) and Al-1.5 at.% Fe (b) deposited on glass substrate with corresponding histograms of the size distribution of microparticles of the droplet fraction

As it is followed from Table 1, the nanostructure of the surface of films on a glass substrate is changed markedly when Al is doped with Fe. The uneven filling of the depressions and protrusions of the initial relief of the glass substrate at the initial stage of deposition of Al film leads to the fact that, if the average roughness  $R_a$  of the glass substrate is 0.17 nm, then for the Al film the value  $R_a$  is 31.51 nm. A comparison of the values of the parameters characterizing the roughness amplitudes of the films in Table 1 shows that as a result of Al doping with Fe, the degree of morphological heterogeneity of the surface of the alloys increases. Additionally, the linear dependence of the hybrid parameter  $k$  on  $R_a$  is

determined. In particular, this indicates that in the case of Al–Fe alloy deposition on glass, with increasing deposition time the distance between the protrusions of the terrain profile irregularities is decreased because despite the decrease in the size of micro-droplets their density is increased.

In this work, the deposition of thin films was performed by IBAD, the distinctive advantage of which is the use of ions of the deposited metal as assisting ions. The surface morphology of films plays an extremely important role in controlling the complex of surface properties of coatings, which are determined not so much by the characteristics of the material as a whole, but by the structure and properties of the surface layers of the coating/substrate system, both at the nano- and submicron scales. The revealed regularities of the structure film formation of Al doped with Fe indicate the prospects of further study the relationship between the roughness parameters and the physicochemical properties of the films formed during hyperspeed crystallization on glass substrates when the composition of the coatings and the conditions of deposition are modified.

## Conclusion

As a result of the study of the surface nanostructure of thin films of Al and Al–Fe alloy on glass substrates, the roughness parameters and the regularities of the micro-droplet size distributions were determined. It is found that the degree of morphological inhomogeneity of the surface of the films under iron doping increases in comparison with films of clean Al. At  $U=3.0$  kV ( $t=10$  h),  $R_a$  is 38.52 nm, which is 20% higher than the average roughness of the pure Al film ( $R_a=31.51$  nm). When aluminum is alloyed with iron, the average diameter and volume fraction of microparticles on the surface of films deposited in 10 hours are reduced by 30% and 25% respectively compared to Al films. Histograms of the distribution of heights of peaks/valleys of the surface of films are unimodal and can be satisfactorily described by

the Gaussian distribution. The frequency distributions of the micro-droplet fraction by size have a lognormal character. It was shown how analytical processing of the surface images of thin films obtained using SPM makes it possible to determine the value of the hybrid parameter  $k$  and obtain quantitative information about the transverse and longitudinal characteristics of the surface roughness, as well as the distribution of the heights and valleys of the nanorelief, depending on the composition and conditions of the coating deposition.

The work was carried out with the financial support of the SRSP program "Physical Materials Science, New Materials and Technologies" (2016-2020, sub-program "Materials Science and Materials Technologies", task 1.40, No. GR 20161123). The authors are grateful to O.G. Bobrovich (BSTU), S.V. Gusakova (BSU) and Yu.S. Yakovenko (BSPU) for their assistance in obtaining samples by IBAD and performing SPM and SEM measurements.

## References

1. Mbam S.O., Nwonu S.E., Orelaja O.A., Nwigwe U.S., Gou X.-F. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review. *Mater. Res. Express* 2019; 6(12): 122001-1–122001-73.
2. Tashlykov I.S., Belyj I.M. Coating methods: patent BY 2324. Published 16.03.1998 (in Russian).
3. McEvoy A.J., Castaner L., Markvart T. Solar cells: materials, manufacture and operation. Academic press: Amsterdam; 2013. 600 p.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Moyseychik E.S., Lobach R.D., Sukhodolsky D.V. Kolichestvennyy analiz nanorel'efa poverhnosti metallicheskih plenok na stekle po dannym skanirujushhej zondovoj mikroskopii [Patterns of formation of thin metal films on glass during ion-assisted deposition]. In book: V.B. Odzhaev, Ed. Proceedings VIII Intern. sci. conf. "Materials and structures of modern electronics". (10-12 Oct. 2018), Minsk. Minsk: BSU; 2018. P. 117-122. (In Russian).
5. Raposo M., Ferreira Q., Ribeiro P.A. A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter in modern research and educational topics in microscopy. In book: A. Mendez-Vilas, J. Diaz, Eds. Modern research and educational topics in Microscopy ser. №3. V. 2. Badajoz: Formatex; 2007: 758-769.

## НАНОКОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЛАВИНА Т С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ В КАЧЕСТВЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

Н.В. Белько<sup>1)</sup>, М.П. Самцов<sup>1)</sup>, Г.А. Гусаков<sup>1)</sup>, А.П. Луговский<sup>1)</sup>, С.В. Адамчик<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, gga68@rambler.ru, an.lugovsky@yandex.ru, sergey.adamchik@gmail.com

<sup>2)</sup>Научно-методическое учреждение Белорусского государственного университета «Республиканский центр проблем человека», ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

Синтезировано производное тиофлавина Т, которое имеет протяженную систему сопряженных связей и характеризуется bathochromным сдвигом спектров поглощения и флуоресценции. Молекулы данного соединения карбодиимидным методом ковалентно связаны с расположенными на поверхности ультрадисперсных алмазов карбоксильными группами через гексаметилендиаминовый линкер. Одна из аминогрупп линкера амидирована карбоксильной группой молекул красителя, а вторая – карбоксильной группой на поверхности ультрадисперсных алмазов. Спектры оптической плотности, возбуждения и испускания флуоресценции полученных наноконкомплексов, а также время затухания их флуоресценции зарегистрированы в различных средах: этаноле, 10 % водном растворе этанола и воде. Способность наноконкомплексов к диспергированию зависит от выбора растворителя. Форма и положение спектров возбуждения и испускания флуоресценции практически совпадают во всех использованных растворителях. В результате ковалентного связывания производного тиофлавина Т с ультрадисперсными алмазами характерное время затухания флуоресценции красителя увеличивается более чем на порядок. Полученные наноконкомплексы отличаются значительным Stokes-овым сдвигом (около 60 нм) и относительно большим характерным временем затухания флуоресценции (более 6 нс), что обуславливает интерес к ним в качестве перспективного флуоресцентного зонда.

**Ключевые слова:** тиофлавин Т; ультрадисперсные алмазы; наноконкомплексы; флуоресцентный зонд; спектрально-люминесцентные свойства.

## NANOCOMPLEXES OF A THIOFLAVIN T DERIVATIVE WITH ULTRADISPERSED DIAMONDS AS A FLUORESCENT PROBE

Nikita Belko<sup>1)</sup>, Michael Samtsov<sup>1)</sup>, Grigory Gusakov<sup>1)</sup>, Anatoly Lugovski<sup>1)</sup>, Siarhei Adamchik<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, gga68@rambler.ru, an.lugovsky@yandex.ru,

<sup>2)</sup>Scientific Methodical Establishment of the Belarussian State University “Republican Center for Human Problems”, 7 Kurchatova Str., 220045 Minsk, Belarus, sergey.adamchik@gmail.com

A thioflavin T derivative with a larger conjugated bond system was synthesized and is characterized by bathochromically shifted absorption and fluorescence spectra. The dye molecules were covalently bonded to carboxyl-functionalized ultradispersed diamonds via hexamethylenediamine linker using the carbodiimide method. One of the amino groups of the linker was amidated with the carboxyl group of the dye molecules and the other amino group was amidated with the carboxyl group located on the surface of ultradispersed diamonds. The nanocomplexes obtained were characterized with absorbance as well as fluorescence emission and excitation spectra in different media: ethanol, 10 vol.% aqueous ethanol, and water. The fluorescence lifetime of the nanocomplexes was measured as well. The solvent choice affects the ability of the nanocomplexes to be dispersed. The fluorescence excitation and emission spectra are almost identical in the solvents used. The peak of the fluorescence excitation spectra is located at 519 nm and the peak of the fluorescence emission spectra is located at 598 nm. The fluorescence lifetime is (6.4±0.7) ns in ethanol, (5.1±0.2) ns in 10 vol.% aqueous ethanol, and (6.5±0.5) ns in water. The fluorescence lifetime of the nanocomplexes exceeds that of the free dye by more than an order of magnitude. The large Stokes shift as well as the relatively long fluorescence lifetime makes the nanocomplexes a promising fluorescent probe.

**Keywords:** thioflavin T; ultradispersed diamonds; nanocomplexes; fluorescent probe; spectral luminescent properties.



## Введение

Флуоресцентные методы широко используются в биомедицине для идентификации различных веществ, визуализации процессов в клетках *in vitro*, а также в живых организмах [1]. Такие методы подразумевают использование флуоресцентных меток и зондов. Одним из широко применяемых зондов является тиофлавин Т, позволяющий детектировать амилоидные фибриллы, образование которых сопровождается развитием некоторых нейродегенеративных заболеваний [2]. Перспективной представляется модификация структуры молекул тиофлавина Т, направленная на смещение его спектров поглощения и флуоресценции в длинноволновую область.

Ультрадисперсные алмазы (УДА) могут использоваться в качестве наноплатформы для доставки лекарственных препаратов и диагностических молекул [3]. Ковалентное связывание органических молекул с подходящими функциональными группами на поверхности УДА может способствовать повышению фотостабильности молекул, обеспечивает биосовместимость и химическую инертность, а также позволяет управлять фармакокинетикой [4].

В данной работе исследуются спектрально-люминесцентные свойства нанок комплексов производного тиофлавина Т с УДА и перспективы применения данных комплексов в качестве флуоресцентного зонда.

## Материалы и методы исследования

Для образования нанок комплексов с УДА в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ синтезирован катионный мероцианиновый краситель 1, который является производным тиофлавина Т. Краситель 1 отличается от тиофлавина Т наличием виниловой группы между бензотиазоловым и диметилилиновым остатками, в результате чего спектры поглощения и флуоресценции красителя 1 смещены bathochromно. Также

в структуру молекул красителя введена карбоксильная группа для обеспечения возможности ковалентного связывания с гексаметилендиаминовым линкером через амидную связь. Структурная формула исследованного соединения представлена на рис. 1.

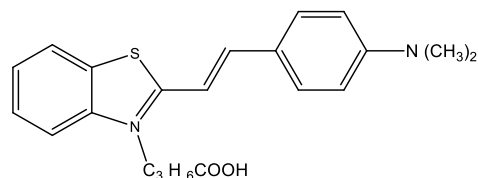


Рис. 1. Структурная формула красителя 1  
Fig. 1. Structural formula of the dye 1

УДА детонационного синтеза были предварительно подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 750 °С, в результате чего была устранена значительная часть функциональных групп на поверхности наночастиц алмаза. После отжига поверхность частиц УДА была функционализирована карбоксильными группами при помощи озонирования.

Ковалентное связывание красителя 1 с УДА производилось через гексаметилендиаминовый линкер посредством амидных связей с карбоксильными группами в молекулах красителя и на поверхности частиц УДА. Синтез нанок комплексов производился в хлористом метиле в присутствии циклогексилкарбодиимида и триэтиламина. Функционизированные УДА были высушены и переведены в указанный растворитель. В полученную суспензию УДА был добавлен монотрифторметилированный гексаметилендиамин, который образовал амидные связи с карбоксильными группами на поверхности УДА. После гидролиза  $\text{CF}_3$ -группы монотрифторметилированного гексаметилендиамина в суспензию был добавлен краситель 1 и в аналогичных условиях карбодиимидным методом свободная аминогруппа линкера была амидирована карбоксильной группой, присутствующей в структуре молекул красителя 1. Несвязанный с УДА краситель отделяли промывкой органическим растворителем. Полу-



ченные наноконплексы далее обозначаются как 1-УДА.

Суспензии наноконплексов в различных растворителях получали путем диспергирования в ультразвуковой ванне с частотой ультразвука 35 кГц и мощностью 60 Вт.

### Результаты и их обсуждение

Проведено сопоставление спектрально-люминесцентных свойств наноконплексов 1-УДА в различных растворителях – чистом этаноле, 10 % водном растворе этанола и воде. Спектры оптической плотности суспензий наноконплексов определяются преимущественно светорассеянием на частицах УДА и представляют собой монотонно убывающие кривые в шкале длин волн (рис. 2).

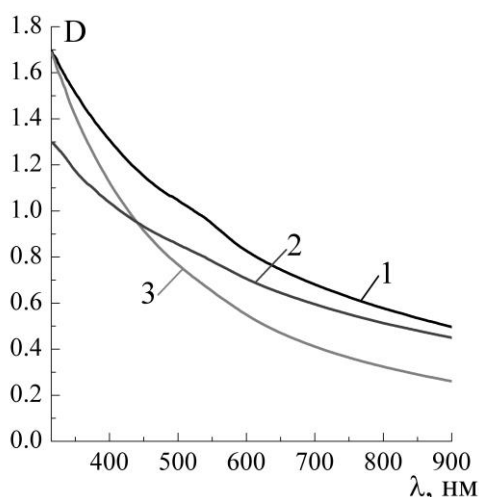


Рис. 2. Спектры оптической плотности наноконплексов 1-УДА в этаноле (1), 10 % водном растворе этанола (2), воде (3); концентрация наноконплексов 0.15 г/л

Fig. 2. Absorbance spectra of the dye 1 – ultradispersed diamond nanocomplexes in ethanol (1), 10 vol.% aqueous ethanol (2), and water (3); the nanocomplexes concentration is 0.15 g/l

В области 500-600 нм проявляется слабая полоса поглощения молекул красителя. Характер убывания оптической плотности при увеличении длины волны зависит от растворителя, что объясняется разной эффективностью диспергирования наноконплексов в разных средах. Более быстрое убывание спектра оптической плотности водной суспензии нанокон-

плексов в зависимости от длины волны свидетельствует о том, что в данном растворителе происходит диспергирование УДА на более мелкие частицы.

Спектры флуоресценции 1-УДА практически совпадают по форме и положению максимума во всех использованных растворителях (рис. 3).

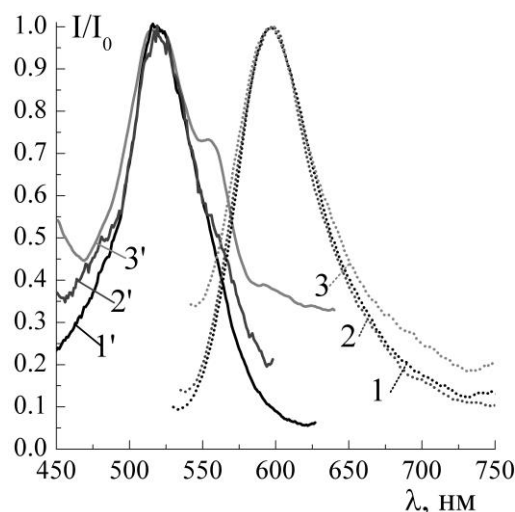


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции при возбуждении на 500 нм (1-3) и возбуждения флуоресценции при регистрации на 680 нм (1'-3') наноконплексов 1-УДА в этаноле (1, 1'), 10 % водном растворе этанола (2, 2'), воде (3, 3'); концентрация наноконплексов 0.15 г/л

Fig. 3. Normalized fluorescence emission spectra upon excitation at 500 nm (1-3) and normalized fluorescence excitation spectra upon registration at 680 nm (1'-3') of the dye 1 – ultradispersed diamond nanocomplexes in ethanol (1, 1'), 10 vol.% aqueous ethanol (2, 2'), and water (3, 3'); the nanocomplexes concentration is 0.15 g/l

Максимум спектров расположен при 598 нм. Соответствующие спектры возбуждения флуоресценции также слабо различаются, их максимум расположен при 519 нм (рис. 3). Вследствие значительного светорассеяния в суспензии наноконплексов спектры возбуждения характеризуются относительно высоким уровнем шума, что способствует деформации спектров и затрудняет их сопоставление. Кривые затухания флуоресценции наноконплексов 1-УДА удовлетворительно аппроксимируются моноэкспоненциальными кинетиками с характерным временем затухания ( $6.4 \pm 0.7$ ) нс в этаноле,

( $5.1 \pm 0.2$ ) нс в 10 % водном растворе этанола и ( $6.5 \pm 0.5$ ) нс в воде. Время затухания флуоресценции красителя 1 в отсутствие УДА является настолько малым, что не может быть зафиксировано с помощью использованного флуорометра. Можно утверждать, что время затухания не превышает 0.3 нс.

Таким образом, в результате образования наноконплексов 1-УДА время жизни флуоресценции увеличивается более чем на порядок.

### Заклучение

Карбодииимидным методом получены наноконплексы производного тиофлавина Т с ультрадисперсными алмазами, ковалентно связанные через гексаметилендиаминный линкер. Спектры возбуждения и испускания флуоресценции наноконплексов в этаноле, 10 % водном растворе этанола и воде имеют близкие значения. В результате ковалентного связывания производного тиофлавина Т с ультрадисперсными алмазами характерное

время затухания флуоресценции красителя увеличивается более чем на порядок.

Значительный стоксов сдвиг (около 60 нм) и относительно большое характерное время затухания флуоресценции (около 6 нс) позволяют использовать полученные наноконплексы в качестве флуоресцентного зонда.

### Библиографические ссылки/ References

1. Haque A., Faizi M.S., Rather J.A., Khan M.S. Next generation NIR fluorophores for tumor imaging and fluorescence-guided surgery: A review. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2017; 25(7): 2017-2034.
2. Maskevich A.A., Lavysh A.V., Kuznetsova I.M., Sulatskaya A.I., Turoverov K.K. Spectral manifestations of thioflavin T aggregation. *Journal of Applied Spectroscopy* 2015; 82(1): 33-39.
3. Lai L., Barnard A.S. Functionalized nanodiamonds for biological and medical applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2015; 15(2): 989-999.
4. Say J.M., van Vreden C., Reilly D.J., Brown L.J., Rabeau J.R., King N.J. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications. *Biophysical Reviews* 2011; 3(4): 171-184.

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$

Н.А. Босак<sup>1)</sup>, А.Н. Чумаков<sup>1)</sup>, М.В. Бушинский<sup>2)</sup>, Г.М. Чобот<sup>3)</sup>, Л.В. Баран<sup>4)</sup>,  
А.А. Шевченко<sup>3), 5)</sup>, В.В. Мalyutiна-Бронская<sup>6)</sup>, А.А. Иванов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68-2, 220072 Минск, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
ул. Петруся Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, bushinsky@physics.by

<sup>3)</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет,  
пр. Независимости 99, 220023 Минск, Беларусь

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, baran@bsu.by

<sup>5)</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, alexshev56@mail.ru

<sup>6)</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, malyutina@oelt.basnet.by

Проведены исследования тонких пленок  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$ , осажденных в вакууме ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.) на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном ( $f \sim 10\text{--}15$  кГц) лазерном воздействии на керамическую мишень, легированную лантаном с барием, при плотности мощности лазерного излучения  $q = 54$  МВт/см<sup>2</sup>. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания, представлены результаты исследования их электрофизических характеристик.

**Ключевые слова:** высокочастотное лазерное воздействие; пассивный затвор; структура тонких пленок; спектры пропускания и отражения; вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики.

## SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$ FILMS

N.A. Bosak<sup>1)</sup>, A.N. Chumakov<sup>1)</sup>, M.V. Bushinsky<sup>2)</sup>, G.M. Chobot<sup>3)</sup>, L.V. Baran<sup>4)</sup>,  
A.A. Shevchenok<sup>3), 5)</sup>, V.V. Malutina-Bronskaya<sup>6)</sup>, A.A. Ivanov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>GO «SPC NAS of Belarus for Materials Science»,  
19 Petrusya Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, bushinsky@physics.by

<sup>3)</sup>Belarusian State Agrarian Technical University,  
99 Nezavisimosti Ave., 220023 Minsk, Belarus

<sup>4)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, baran@bsu.by

<sup>5)</sup>Belarusian National Technical University,  
65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, alexshev56@mail.ru

<sup>6)</sup>SSPA «Optics, Optoelectronics and Laser Technology»,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, v\_malyutina@rambler.ru

The properties of  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  thin films deposited in vacuum ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  mm Hg) on a silicon substrate by way of a multi-pulse high-frequency ( $f \sim 10\text{--}15$  kHz) laser action on a ceramic target doped with lanthanum and barium were studied at a laser power density of  $q = 54$  MW/cm<sup>2</sup>. The morphology of the obtained films was studied using atomic force microscopy. The features of the transmission spectra of the films were identified and their electrophysical characteristics specified.

**Keywords:** high-frequency laser effect; passive shutter; the structure of thin films; transmission and reflections spectra, current-voltage and farad-voltage characteristics.

## Введение

Оксиды на основе кобальта привлекают большое внимание ученых благодаря своим уникальным магнитным, электрическим транспортным и оптическим свойствам, поэтому могут быть использованы для разработки различных новых концептуальных устройств, таких как твердотельные топливные элементы, датчики газа и другие. В работе [1] исследовались магнитные свойства тонкой пленки  $\text{LaCoO}_3$  на кремнии, полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксии, а также проведен рентгеноструктурный анализ. Авторами [2] методом лазерного осаждения в вакууме получены тонкие пленки  $\text{LaCoO}_3$  и исследованы их морфологические и рентгеноструктурные характеристики. Для практического применения интерес представляют двойные кобальтаты со структурой перовскита, полученные в виде тонких пленок [3].

Целью работы является формирование наноструктурированных тонких пленок состава  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремниевой подложке при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на мишень [4], изучение морфологии полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявление особенностей спектров пропускания в ближней и средней ИК-области, отражения в видимой и ближней ИК-области, исследование вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик.

## Материалы и методы исследования

Пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  осаждались методом высокочастотного лазерного распыления оксидной керамики в вакууме ( $p = 2.2$  Па). Экспериментальная лазерная установка ( $\lambda = 1.06$  мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру

и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития  $\text{LiF}$  с  $\text{F}_2^-$ -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувывоте составляла  $\tau \sim 85$  нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 54$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 8$ -10 кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. 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<sup>-1</sup>. Измерения ВАХ и ВФХ проводились с помощью автоматизированного измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре. ВФХ измеряли на частоте сигнала 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц.

## Результаты и их обсуждение

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура тонких пленок  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  (рис. 1а). Средний латеральный размер структурных элементов составляет 60 нм. На поверхности наблюдается незначительное количество крупных частиц с латеральным размером 300-700 нм и высотой 60-120 нм (рис. 1б, в), однако, при этом средняя высота рельефа пленок, определенная в пяти разных точках образца при сканировании области размером 10x10 мкм, не превышает 17 нм,

а среднеарифметическая шероховатость 4 нм.

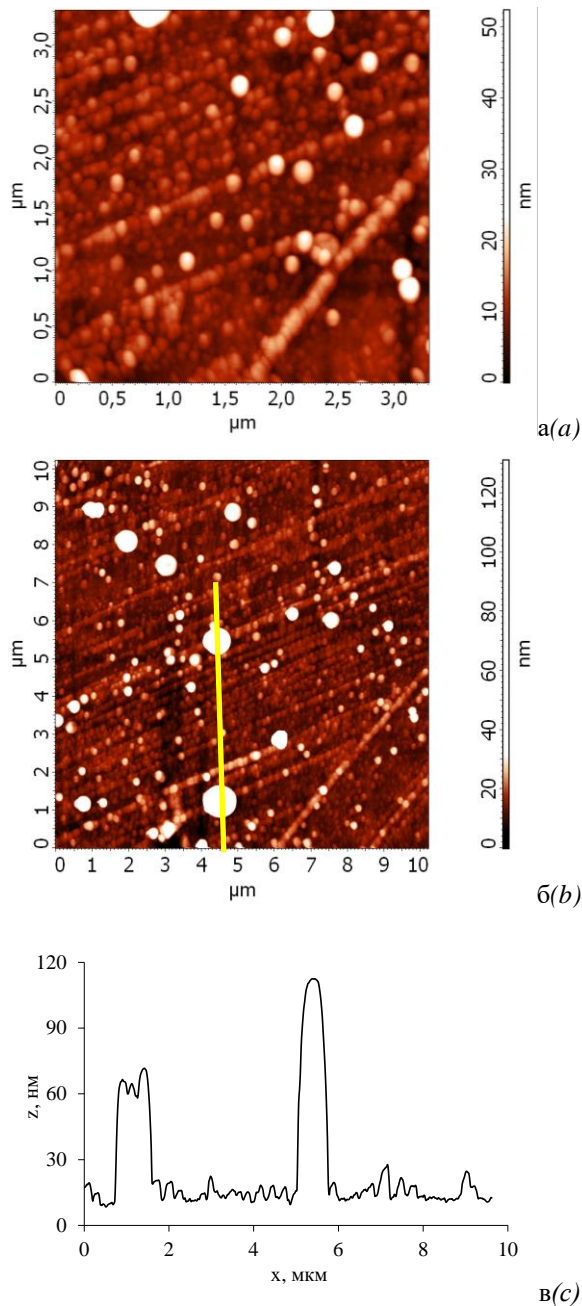


Рис. 1. Морфология поверхности (а, б) и профиль сечения (в) вдоль выделенной линии лазерно-осажденной тонкой пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремниевой подложке

Fig. 1. Surface morphology (a, b) and cross-sectional profile (c) along a selected line of a laser-deposited thin film of  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  on a silicon substrate

Пропускание лазерно-осажденной пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремнии в ближней ИК-области спектра (рис. 2а) спадает от  $T = 3.1\%$  на длине волны  $\lambda = 1214$  нм до величины пропускания  $T =$

2.5% на длине волны  $\lambda = 2400$  нм. Коэффициент отражения  $R$  пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  (рис. 2б) уменьшается в области от  $\lambda = 288$  нм до  $\lambda = 495$  нм, достигая минимального значения  $R_{\text{мин}} = 0.31\%$ . Плавный рост коэффициента отражения начинается с  $\lambda = 510$  нм и достигает максимума  $R_{\text{макс}} = 20.5\%$  на длине волны  $\lambda = 1100$  нм.

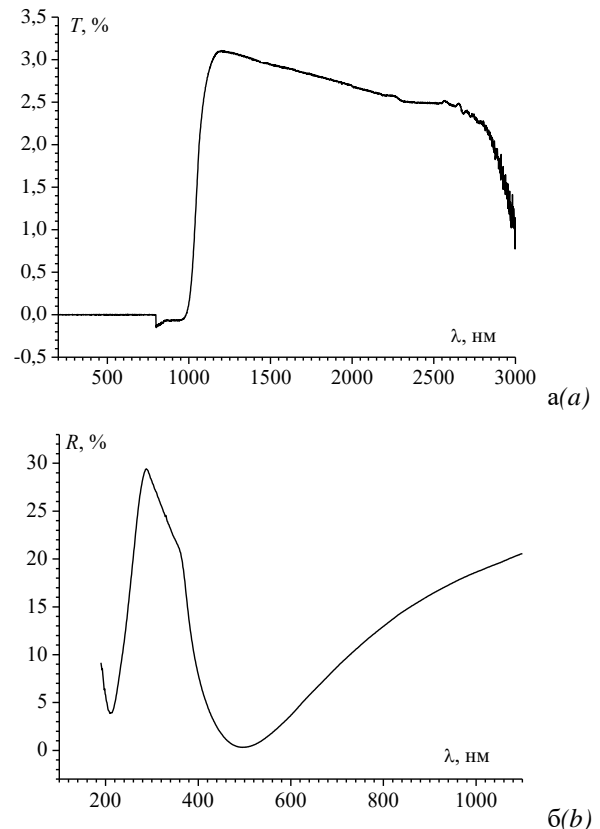


Рис. 2. Спектры пропускания (а) и отражения (б) лазерно-осажденной пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремниевой подложке в ближней ИК-области и в видимой и ближней ИК-области соответственно  
Fig. 2. Transmission (a) and reflection (b) spectra of a laser-deposited  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  film on a silicon substrate in the near IR region and in the visible and near IR regions, respectively

На рис. 3 представлены вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на Si. При положительном потенциале, прикладываемом к пленке, величина протекающего тока оказалась ниже предела измерения прибора и на рисунке не показана. При отрицательном потенциале, прикладываемом к пленке, на ВАХ (рис. 3а) можно

выделить два участка, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками):  $I \sim U^m$ ;  $J \sim U^m$ , где  $m=1.83$  от -1 В до -6 В и  $m=2.6$  от -6 В до -16 В. ВФХ исследуемой системы имеет вид, характерный для МОП-структуры, причем с частотой переменного напряжения емкость диэлектрика, в области отрицательных напряжений, и емкость всей структуры не меняются. Это связано с тем, что при достаточно высоких частотах переменного напряжения процесс накопления неосновных носителей заряда не успевает за изменением напряжения.

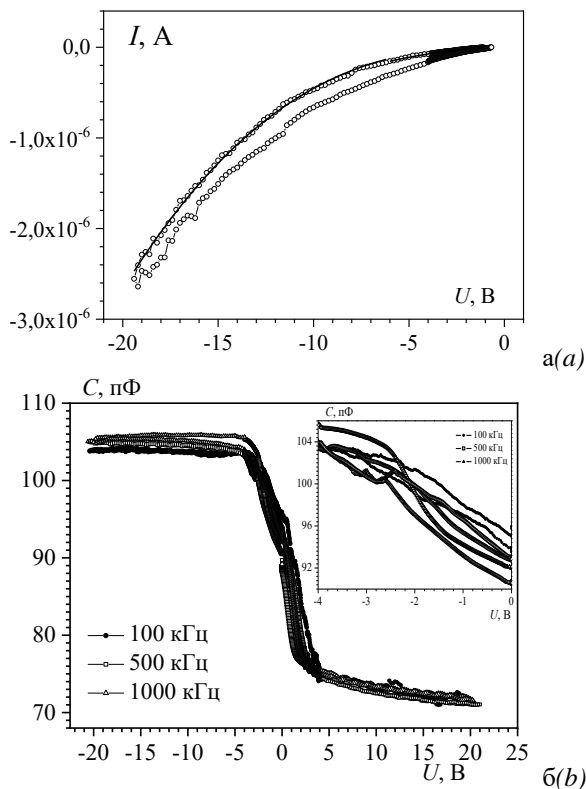


Рис. 3. Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремнии

Fig. 3. Current-voltage (a) and capacitance-voltage (b) characteristics of a thin film of  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  on silicon

Как видно на вставке рис. 3б в области модуляции емкости от 0 В до -4 В наблюдаются максимумы и в зависимости от частоты сигнала они имеют разную ам-

плитуду. Положение максимумов относительно напряжения смещения тоже различно, что говорит о том, что вклад в емкость при разных частотах вносят моноэнергетические поверхностные состояния (глубокие ловушки) с разным уровнем залегания в запрещенной зоне. Данные поверхностные состояния обусловлены кристаллической структурой пленки окисла и границей раздела  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3/\text{Si}$ .

### Заключение

Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  на кремнии со средним латеральным размером структурных элементов 60 нм и среднеарифметической шероховатостью 4 нм. Пропускание пленки  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3$  в ближней ИК-области спектра падает от 3.1% на длине волны 1214 нм до 2.5% на длине волны 2400 нм. Коэффициент отражения пленки уменьшается в области от  $\lambda = 288$  нм до  $\lambda = 495$  нм, достигая минимального значения 0.31%. Электрические свойства исследуемой пленки на кремнии показали наличие моноэнергетических поверхностных состояний с разным уровнем залегания в запрещенной зоне. Данные поверхностные состояния обусловлены кристаллической структурой пленки окисла и границей раздела  $\text{La}_{0.44}\text{Ba}_{0.56}\text{CoO}_3/\text{Si}$ .

### Библиографические ссылки/ References

1. Posadas A., Berg M., Seo H., de Lozanne A., Demkov A. A., Smith D. et al. Epitaxial integration of ferromagnetic correlated oxide  $\text{LaCoO}_3$  with Si (100). *Applied physics letters* 2011; 98, 053104.
2. Jedrusik M., Cieniek L., Kopia A., Turquat Ch., Leroux Ch. Structural characterization of  $\text{LaCoO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition. *Archives of Metallurgy & Materials* 2020; 65(2): 793-797.
3. Liu M., Ren S.P., Zhang R.Y., Xue Z.Y., Ma C.R., Yin M.L. et al. Gas Sensing Properties of Epitaxial  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$  Thin Films. *Scientific Reports* 2015; 5. № 10784.
4. Min'ko L.Ya., Chumakov A.N., Bosak N.A. Efficient surface-erosion plasma formation in air due to the action of pulse-periodic laser radiation. *Soviet Journal of Quantum Electronics* 1990; 20(11): 1389-1392.



## ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНЫХ РЕЗИСТОВ

Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский

*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by*

В работе методами индентирования и измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения исследовано влияние ионной имплантации на физико-механические и оптические свойства пленок диазохинонноволочных фоторезистов марок ФП9120, SPR700 и S1813, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что радиационно-индуцированные процессы за слоем внедрения ионов существенным образом зависят от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д. Действует несколько конкурирующих между собой механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке фоторезиста за область пробега ионов. При анализе экспериментальных данных следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих вследствие испарения растворителя при сушке; различные механизмы передачи энергии из области пробега ионов; разогрев пленки, а также накопление электрического заряда в полимерном фоторезисте при ионной имплантации.

**Ключевые слова:** диазохинонноволочный фоторезист; ионная имплантация; нарушенное полное внутреннее отражение; микроиндентирование; адгезия; кремний.

## ION IMPLANTATION OF DIAZOQUINONNOVOLAC PHOTORESISTS

D.I. Brinkevich, V.S. Prosolovich, Yu.N. Yankovski

*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by*

In this work, the influence of ion implantation on the physicomachanical and optical properties of films of FP9120, SPR700, and S1813 diazochinonvolac photoresists, deposited on monocrystalline silicon wafers by centrifugation, was investigated using the methods of indentation and measurement of the spectra of disturbed total internal reflection. It was found that in the process of ion implantation of photoresist films, an intense transformation of the ATR spectrum occurs, which is expressed in the redistribution of the intensity of the bands of in-plane bending vibrations of O - H bonds and pulsating vibrations of the carbon skeleton of aromatic rings. Radiation-induced processes behind the layer of ion implantation essentially depend on the conditions of implantation - ion mass and energy, ion current density, implantator brand, etc. There are several competing mechanisms of radiation-induced processes in the FR film behind the ion path. When analyzing experimental data, one should take into account the presence in the film of elastic stresses arising from the evaporation of the solvent during drying; various mechanisms of energy transfer from the ion range; heating of the film, as well as the accumulation of electric charge in the polymer photoresist during ion implantation.

**Keywords:** diazoquinone-novolac photoresist; ion implantation; attenuated total reflection; microindentation; adhesion; silicon.

### Введение

Литография – один из основных технологических процессов микро- и нанoeлектроники [1]. Она многократно повторяется на различных стадиях производства. Так, при формировании элементной базы по БИКМОП технологии применяется до 22 операций фотолитографии. Технические параметры литографии, ее произво-

дительность и экономичность определяют стоимость изделий электроники. В качестве защитного светочувствительного материала (фоторезиста) широко применяются композиты из фенолформальдегидных смол и нафтихинондиазида.

С другой стороны, в настоящее время наблюдается возрастание роли ионной имплантации в производственных процес-

сах современной электроники [2]. Одним из основных материалов маскирующего покрытия являются фоторезисты (ФР). Модификация структуры диазохинон-волачного (ДХН) резиста марки AZ-1350 J в области пробега  $R_p$  ионов с различной массой и, следовательно, с разным типом торможения, рассмотрена в работе [3]. Однако при применяемых в микроэлектронике для ионной имплантации (ИИ) энергиях пробег ионов существенно меньше толщины фоторезистивной пленки, обычно составляющей 1,0 – 2,5 мкм. Так при имплантации  $B^+$  с энергией 100 кэВ проецируемый пробег ионов  $R_p$  составляет  $\sim 0,4$  мкм, а для ионов  $Sb^+$  с энергией 60 кэВ -  $R_p = 0,06$  мкм [4]. При ИИ трансформация структуры полимерных материалов может наблюдаться далеко за областью пробега ионов - на расстоянии 1-5 мкм и более [5]. При толщине пленок ФР, использующихся в современных литографических процессах (менее 3 мкм), это может приводить к модификации физико-механических свойств по всей толщине пленки и, что более важно, изменять адгезию ФР к кремнию [6]. Однако механизм трансформации структуры ДХН-резистов за областью пробега ионов и, соответственно, изменения физико-механических и адгезионных свойств резистивных пленок, к настоящему времени окончательно не установлен.

В настоящей работе обобщены результаты исследований физико-механических, оптических и адгезионных свойств пленок диазохинон-новолачных фоторезистов (ФР) марок ФП9120 и S1913 на пластинах монокристаллического кремния за слоем внедрения ионов.

### Результаты и их обсуждение

Пленки фоторезиста марок ФП9120, SPR700 и S1813 толщиной 1.0–5.0 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) и (111). Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки по-

верхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения ФР проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88 °С.

Имплантация ионами  $B^+$ ,  $P^+$ ,  $Ag^+$  и  $Sb^+$  с энергией 30 – 100 кэВ в интервале доз  $5 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока  $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ ) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5}$  Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При заданных режимах и условиях имплантации температура облучаемых полимерных пленок не превышала 70 °С.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур фоторезист-кремний в диапазоне  $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Исследование прочностных свойств проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Для количественной оценки адгезионных свойств определяли удельную энергию отслаивания пленок ( $G$ ), широко используемую для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [6].

Поведение имплантированных пленок ФР при травлении в 3М водном растворе

КОН кардинальным образом отличается поведения исходных пленок. При помещении в водный раствор КОН необлученная пленка фоторезиста набухает и без внешних воздействий отслаивается, причем полное отслоение пленки происходит в течении 30-50 секунд. Имплантированная пленка значительно более устойчива к воздействию щелочного раствора, причем растворяется она неоднородно. На поверхности структуры через несколько минут пребывания в КОН появляются светлые точки, обусловленные локальным растворением пленки фоторезиста до кремния. Их количество и размеры увеличивается со временем; по краям наблюдается небольшое отслаивание пленки от кремния. Процесс травления длится до 90 минут и заканчивается образованием на поверхности кремниевой подложки сетки, которая отслаивается от кремния и распадается на отдельные углеродные «нити», едва видимые невооруженным глазом и не растворимые в КОН [4].

При использовавшихся в работе дозах  $5 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  пленка ФР карбонизируется в области пробега ионов и этот слой становится не растворимым в водном растворе КОН. ФР за областью пробега ионов сохраняет полимерные свойства и растворяется в КОН, хотя скорость его травления значительно ниже, чем исходных пленок ФР. Снижение скорости травления свидетельствует о структурных и конформационных изменениях ФР за слоем внедрения ионов. Проникновение травителя к слою ФР за областью пробега ионов и, соответственно, его растворение идет по микротрещинам в имплантированном слое, формирующимся в процессе внедрения. С увеличением длительности травления трещины увеличиваются как по ширине, так и в длину, формируя кружевные сетки, которые распространяются по поверхности и превращают остатки ФР в островки, уменьшающиеся со временем в размерах. Остатки имплантированного слоя формируют нерастворимые в КОН углеродные волокна («нити»).

В работе [7] было показано, что имплантированный слой не дает полос поглощения в области волновых чисел  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  и основной вклад в спектры НПВО пленок ФР на кремнии вносит слой фоторезиста за областью пробега ионов. Это позволяет методом НПВО получать объективную информацию о модификации структуры ФР за областью пробега ионов.

В процессе ионной имплантации пленок ФР происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний О-Н связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Также в процессе ИИ наблюдается смещение в низкоэнергетичную область максимумов валентных колебаний С-Н-связей и перераспределение интенсивностей между максимумами, обусловленными концевой метильной и метиленовой группами в пользу последней. Это свидетельствует о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах. Заметного разрушения или повреждения ароматических колец при ИИ за областью пробега ионов не наблюдается, однако изменяется состав их заместителей что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний. У полосы  $1430-1455 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, связанными с  $\text{CH}_2$ -мостиком, в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности между максимумами  $1451$  и  $1433 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на образование сшивок или водородных связей по  $\text{CH}_2$ -мостику. Отмеченные выше радиационно-индуцированные процессы в той или иной степени характерны для всех исследованных видов ИИ, однако их интенсивность зависит от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д.

После ИИ легкими ионами  $V^+$  и  $P^+$  в спектрах НПВО появляются интенсивные полосы с максимумами при 2151 и 2115  $cm^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности  $C=C=O$ , что связано с радиационно-индуцированным деазотированием *о*-нафтхинондиазида и образованием кетена [7]. Также после такой имплантации наблюдается усиление адгезии ФР к кремнию, обусловленное взаимодействием кетена с гидроксильными группами оксидного слоя Si пластины [8].

Имплантация тяжелыми ионами  $Sb^+$  приводит к появлению в спектре НПВО фоторезиста полосы при 2331  $cm^{-1}$  (рис.1), обусловленной валентными колебаниями  $CO_2$ . Наблюдается также образование сшивок молекул новолачной смолы, приводящее к росту микротвердости ФР пленки и сильному снижению адгезии фоторезиста к Si. Нарушение адгезии на границе раздела фоторезист/кремний способствует появлению полосы при 610  $cm^{-1}$ , связанной с решеточным поглощением Si.

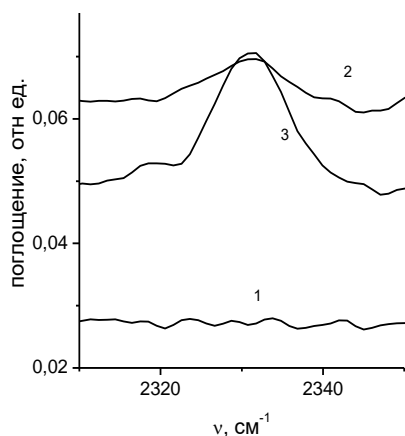


Рис. 1. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных  $Sb^+$  дозами  $1 \cdot 10^{16}$  (2) и  $5 \cdot 10^{16} cm^{-2}$  (3) пленок ФР9120 в области двойных связей

Fig. 1. ATR spectra of the initial (1) and  $Sb^+$  implanted with doses of  $1 \cdot 10^{16}$  (2) and  $5 \cdot 10^{16} cm^{-2}$  (3) FR9120 films in the double bond region

В отличие от описанной выше ИИ на имплантаторе барабанного типа «Везувий-6» при имплантации в непрерывном режиме на ИЛУ-3 радиационные измене-

ния микротвердости и спектров НПВО незначительны [9], что обусловлено нагревом до  $\sim 70^\circ C$  пленки ФР в процессе ИИ и распадом кетена.

При ИИ действует несколько конкурирующих механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке фоторезиста за область пробега ионов. Во-первых, следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих вследствие испарения растворителя при сушке. В процессе ИИ в зависимости от массы иона эти напряжения могут как компенсироваться, так и увеличиваться, приводя к деформации и разрыву связей.

Во-вторых, передача энергии из области пробега ионов может осуществляться по 2 механизмам – по электронной подсистеме (преобладает в случае легких ионов) или через колебания атомов (в случае тяжелых ионов). В первом случае энергия из области пробега ионов может поступать в «запробегную» область посредством передачи низкоэнергетического (2.8 – 4.0 эВ) возбуждения по макромолекулам полимера [7] и будет доминировать разложение светочувствительного диазохинона с образованием кетена и усилением адгезии. Во втором случае более вероятны сшивки молекул новолака.

Разогрев пленки фоторезиста при ИИ приводит к ее стабилизации за счет снижения упругих напряжений и разложения кетена. Это наблюдается при имплантации на ИЛУ-3.

Кроме того, необходимо учитывать явление накопления электрического заряда в полимерном фоторезисте при ионной имплантации, которое приводит к формированию объемного заряда и созданию электрического поля с напряженностью до  $5 \cdot 10^7 V/cm$ . Вызываемая этим полем эмиссия электронов способна модифицировать структуру фоторезистивной пленки.

## Заключение

В процессе ИИ пленок ФР происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспреде-

нии интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний и пульсационных колебаний. Радиационно-индуцированные процессы за слоем внедрения ионов существенным образом зависят от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д. Действует несколько конкурирующих между собой механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке ФР за областью пробега ионов. При анализе экспериментальных данных следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих при сушке; различные механизмы передачи энергии из области пробега ионов; разогрев пленки, а также накопление электрического заряда в фоторезисте при ИИ.

### Библиографические ссылки

1. Morshed M.M., Daniels S.M. Effect of positive photoresist on silicon etching by reactive ion etching process. *IEEE Trans. Plasma Science* 2010; 38(6): 1512-1516.
2. Current M.I. Ion implantation for fabrication of semiconductor devices and materials. *Industrial Accelerators and Their Applications* 2012; 9-56.
3. Garcia I.T.S., Zawislak F.C., Samios D. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac-diazoquinone films. *Applied Surface Science* 2004; 228: 63-76.
4. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С. Ионная имплантация позитивных фоторезистов. *Микроэлектроника* 2014; 43(3): 193-199.
5. Kondyurin A., Bilek M. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier; 2015. 256 p.
6. Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора. *Химия высоких энергий* 2020; 54(1): 54-59.
7. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов  $B^+$  *Химия высоких энергий* 2020; 54(5): 377-386.
8. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2020; 87(4): 589-594.
9. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Эспиноза Де Лос Монтеро Г.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Радиационно-индуцированные процессы в пленках диазохинон-новолачного резиста на кремнии при имплантации ионов  $Ag^+$ . *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С* 2020; (4): 43-47.

### References

1. Morshed M.M., Daniels S.M. Effect of positive photoresist on silicon etching by reactive ion etching process. *IEEE Trans. Plasma Science* 2010; 38(6): 1512-1516.
2. Current M.I. Ion implantation for fabrication of semiconductor devices and materials. *Industrial Accelerators and Their Applications* 2012; 9-56.
3. Garcia I.T.S., Zawislak F.C., Samios D. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac-diazoquinone films. *Applied Surface Science* 2004; 228: 63-76.
4. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
5. Kondyurin A., Bilek M. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier; 2015. 256 p.
6. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinon-novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon. *High energy chemistry* 2020; 54(1): 46-50.
7. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Modification of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of  $B^+$  Ions. *High energy chemistry* 2020; 54(5): 342-351.
8. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D. I., Sverdlov R. L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon. *Journal of Applied Spectroscopy* 2020; 87(4): 647-651.
9. Vabishhevich S.A., Vabishhevich N.V., Jespinoza De Los Montero G.A., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Radiacionno-inducirovannye processy v plenkah diazohinon-novolachnogo rezista na kremnii pri implantacii ionov  $Ag^+$ . *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Serija S* 2020; (4): 43-47. (In Russian)

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ АД1 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай<sup>1)</sup>, Ходор Баззал<sup>1)</sup>, М.Н. Коваленко<sup>1)</sup>, М.П. Патапович<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru, kovalenkom@bsu.by

<sup>2)</sup>Белорусская государственная академия связи, ул. П. Бровки 14, 220013 Минск, Беларусь,  
mpetpat@mail.ru

Проведено исследование зависимости процессов образования смешанных нанопорошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN и Al, прекурсоров для изготовления нанокерамик, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов с энергией 53 мДж и междупульсным интервалом 10 мкс на мишень из алюминиевого сплава АД1 от количества импульсов. Установлено, что наибольшая интенсивность полос субоксида AlO (прекурсора для получения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и AlN наблюдается при 40-50 последовательных сдвоенных импульсах в серии. Для оценки возможности практического получения НП были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку в течение 10 мин. Суммарное количество точек 100. Площадь 4x4 мм<sup>2</sup>. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Размер первичных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30-40 нм, AlN – 18-20 нм, а Al – 50-60 нм. Частицы собраны в агломераты.

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; субоксид AlO; AlN; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

## STUDIES OF EDUCATIONAL PROCESSES NANOPOWDERS OF Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and AlN IN PLASMA UNDER THE ACTION OF A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES ON ALUMINUM ALLOY AD1 IN THE AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay<sup>1)</sup>, Bazzal Khoder<sup>1)</sup>, M.N. Kovalenko<sup>1)</sup>, M.P. Patapovich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru, kovalenkom@bsu.by

<sup>2)</sup>Belarusian State Academy of Communications,  
14 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, mpetpat@mail.ru

The dependence of the formation of mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, and Al nanopowders, precursors for the manufacture of nanoceramics, on the number of pulses applied to a target made of aluminum alloy AD1 by double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds, is studied. It was found that the highest intensity of the bands of AlO suboxide (a precursor for the production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and AlN is observed at 40-50 consecutive double pulses in a series. The pulse energy of 53 mJ and the interval between pulses of 10 microseconds were used to evaluate the possibility of practical production of NP. The irradiation was performed in a series of 50 double pulses per point, for 10 minutes. The total number of points is 100. The area is 4x4 mm<sup>2</sup>. The analysis of the obtained products deposited on the surface of silicon wafers installed outside the laser beam propagation zone (at the bottom and one side of the glass cell) was performed using a high-resolution scanning electron microscope MIRA3 with an X-ray spectral microanalyzer EDX X-Max. The size of the primary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles estimated by high-resolution electron microscopy was mainly 30-40 nm, AlN-18-20 nm, and Al-50-60 nm. The particles are collected in agglomerates.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; AlO suboxides; AlN; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.



## Введение

Нанопорошковые технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях, и получаемые с их помощью нанопорошки (НП) находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники [1]. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей. Основную долю НП составляют оксиды металлов ( $\approx 80\%$  мирового производства НП).

Среди большого разнообразия оксидных керамических материалов особый интерес у материаловедов вызывает нанокерамика на основе оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которая, благодаря высоким показателям износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к химически агрессивным средам, теплопроводности и высокому напряжению пробоя (25 кВ/мм), широко используется в микро- и нанoeлектронике [1-3].

Благодаря своим особым свойствам, таким как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, повышенная химическая активность в процессах окисления, нанопорошки (НП) металлов нашли применение в производстве керамических материалов в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [2]. Введение в НП оксида алюминия небольшой добавки НП металлического алюминия обеспечило дополнительное увеличение относительной плотности (свыше 0.7) и улучшение однородности компактов. Благодаря высокой пластичности металлической компоненты этот подход исключает необходимость введения органической связки. При последующем спекании на воздухе происходит превращение металлической компоненты в оксид и дополнительное

уплотнение материала. В результате формируется оксидная керамика с наноразмерной структурой, состоящая из кристаллитов, имеющих размер от 20 до 500 нм, в зависимости от типа и количества дополнительных оксидных фаз (оксиды магния, иттрия, циркония, титана) в керамике.

Небольшие добавки нитрида алюминия в смесь улучшают теплопроводящие свойства нанокерамик.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}$  для использования в технологиях получения нанокерамик и напыления тонких пленок для микро- и нанoeлектроники.

Следует отметить, что получение термодинамических параметров молекул оксида алюминия осложнено тем, что они не существует в газовой фазе, а, согласно основным существующим моделям гомогенной конденсации из пересыщенных паров [5], необходимо знать параметры состояния как для конденсированной фазы, так и для газообразной. Образование кластеров оксида происходит за счет реакции слипания различных его окислов (субоксидов  $\text{AlO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ ).

## Результаты и их обсуждение

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

Динамика процессов образования  $\text{AlO}$  (одного из прекурсоров для образования

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{AlN}$  и ионов  $\text{Al}$  исследовалась при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 при энергии импульсов 53 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки  $\approx 50$  мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Динамика образования субоксида  $\text{AlO}$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы (484.21 нм),  $\text{AlN}$  (407.8 нм).

На рис. 1а приведены зависимости интенсивности линий ионов и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от количества импульсов в серии.

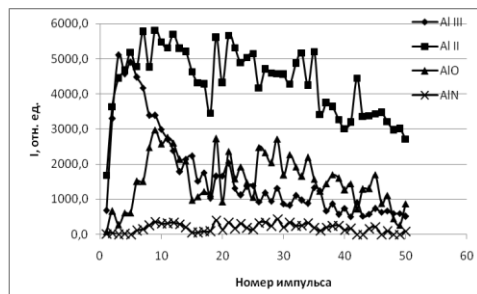


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий ионов алюминия и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от количества импульсов в серии

Fig. 1 Dependences of the intensity of the lines of aluminum ions and bands of  $\text{AlO}$  and  $\text{AlN}$  on the number of pulses in a series

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий  $\text{Al}$  и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от номера импульса может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени, и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с кониче-

ским профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент.

При воздействии лазера на мишень возникает плазменный факел в среде рабочего газа. Помимо того, что образуются пары материала мишени, которые оседают на подложку, еще добавочно из мишени распыляются кластеры и капельки материала мишени. Подбор режимов распыления позволяет увеличить выход нанодисперсных частиц. Для того чтобы начался процесс конденсации паров материала, необходима высокая степень пресыщения пара. Тогда атомы паров легко конденсируются вокруг центров нуклеации, обычно ионов, образуя кластеры различных размеров. По этой причине в генераторах кластеров обычно используют их образование из пересыщенного пара в результате его расширения в область низкого давления. В процессе расширения температура пара падает, и он становится пересыщенным, что ведет к образованию и росту кластеров. Генерация кластеров включает в себя две стадии: на первой образуется атомарный или молекулярный пар (пучок), на второй он превращается в газ кластеров или пучок кластеров в результате охлаждения.

Степень ионизации лазерной плазмы, образующейся после воздействия второго импульса на продукты конденсации, будет выше, чем в приповерхностной плазме. Об этом, в частности, свидетельствует увеличение практически на порядок интенсивности линий ионов  $\text{Al}$  при увеличении количества импульсов. Естественно, что температура лазерной плазмы будет значительно выше, чем приповерхностной плазмы.

Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией

продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до оксидов  $\text{AlO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ . Ниже 3000 К степень диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет менее 1 %. Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для  $\text{AlO}$  температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К [2]. То есть область лазерной плазмы, где температура порядка 4400-5500 К будет наиболее оптимальной для образования субоксидов  $\text{AlO}$ , а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов с воздухом на выходе из микросопла нанокнопель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Спектры излучения молекул, как правило, удается наблюдать и анализировать при температурах плазмы не выше  $T_{\text{max}} \approx 8\,000\text{--}12\,000^\circ\text{K}$ . В то же время по оценкам, выполненным методом Орнштейна на основе отношения интенсивностей спектральных линий  $\text{Al III}$  (452.9 нм) и  $\text{Al I}$  (360.16 нм), средняя температура лазерной плазмы в области  $\text{Al III}$  от количества импульсов (серия из 40 импульсов) изменяется от 30000 К для первых импульсов в серии снижаясь до 20000-22000 К после 15-17 импульсов, времени начала формирования микроканала (см. рис. 2).

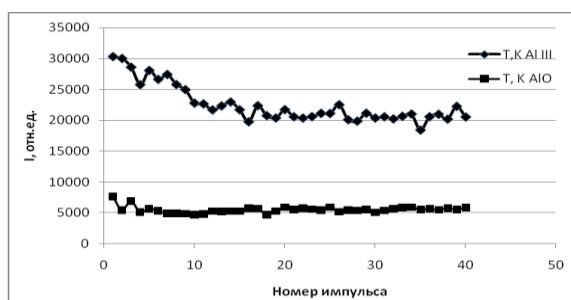


Рис. 2 Температура плазмы в областях для  $\text{Al III}$  и  $\text{AlO}$

Fig. 2 Plasma temperature in the regions for  $\text{Al III}$  and  $\text{AlO}$

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение  $\text{AlO}$  появляется при понижении

температуры до определенного значения, то можно предположить, что до этого момента температура была слишком высокой, и все молекулы были в диссоциированном состоянии. Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Зависимость изменения температуры от количества импульсов в области образования субоксидов  $\text{AlO}$  подтверждает наши предположения. Следует также отметить, что содержание нитрида алюминия в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует без плавления при температуре, равной 2723 К [2].

Исходя из приведенных данных для оценки возможности практического получения смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}$  прекурсоров для изготовления нанокерамик были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку, в течении 10 мин. Для наработки продуктов использовалось 100 точек, размер зоны  $4 \times 4 \text{ мм}^2$ . Анализ получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рис. 3.

### Закключение

На примере синтеза нанопорошков показано, что использование 50 высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет получать смешанные нано-

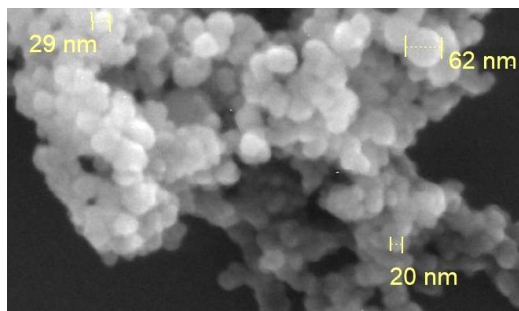


Рис. 3 Изображения наночастиц и агломератов: Al (62 нм),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (29 нм) и AlN (20 нм)

Fig. 3. Images of nanoparticles and agglomerates: Al (62 nm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (29 nm) and AlN (20 nm)

порошки, содержащие преимущественно наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером 29-30 нм и небольшое количество нитрида алюминия AlN размером 18-20 нм, а также наночастицы Al размером 55-62 нм.

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению компонентного состава нанопорошков, являются, во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и, во-вторых, увеличение вероятности низкопорогового оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с

небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования необходимых продуктов, поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала.

#### Библиографические ссылки

1. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О., Золотарева Е.В. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодispersных порошков. *Известия Томского политехнического университета* 2010; 317(3): 24-28.
2. Ильин А.П. и др. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. Томск. Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 196 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

#### References

1. Matrenin S.V., Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Zolotareva E.V. Aktivirovanie spevaniya oksidnoy keramiki dobavkami nanodispersnykh poroshkov. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2010; 317(3): 24-28. (In Russian)
2. Ilyin A.P. Osobennosti fiziko-khimicheskikh svoystv nanoporoshkov i nanomaterialov. Tomsk, Publishing House of Tomsk Polit. University, 2012. 196 p. (In Russian)
3. Gusev A.I. Nanomateriali, nanostrukturi, nanotexnologii. M.: Fizmatlit. 2005. 416 p. (In Russian)

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlN}$ И $\text{Al}$ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАСФОКУСИРОВАННЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЙ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай<sup>1)</sup>, Ходор Баззал<sup>1)</sup>, Н.А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Н.Х. Чинь<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru,

<sup>2)</sup>Институт порошковой металлургии,

ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь, alekseenkon@rambler.ru

<sup>3)</sup>Виньский университет, Винь, Вьетнам, ngochoangch10@gmail.com

Для установления условий оптимального влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС). Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}$  при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 43 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету, в зависимости от величины расфокусировки. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов. Определены условия влияния параметров лазера и процессов на поверхности и в плазме на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов. При значении величины расфокусировки 1 мм проведены исследования получения смешанных нанопорошков. Размер первичных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30-40 нм, а  $\text{Al}$  – 50-60 нм. Частицы собраны в агломераты.

## STUDIES OF EDUCATIONAL PROCESSES NANOPOWDERS OF $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlN}$ , AND $\text{Al}$ IN PLASMA UNDER THE ACTION OF DEFOCUSED DUAL LASER BEAMS PULSES ON ALUMINUM IN THE AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay<sup>1)</sup>, Bazzal Khoder<sup>1)</sup>, N.A. Alekseenko<sup>2)</sup>, N.H. Trinh<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru

<sup>2)</sup>Institute of Powder Metallurgy,

41 Platonova Str., 220005 Minsk, Belarus, alekseenkon@rambler.ru

<sup>3)</sup>Vinh University, Vinh, Vietnam, ngochoangch10@gmail.com

To establish the conditions for the optimal effect of the defocusing of dual laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of the near-surface laser plasma, its studies were carried out by laser spark spectrometry (LIS). The processes of formation of mixed nanopowders  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ , and  $\text{Al}$  under the influence of shifted laser pulses with an energy of 43 MJ and between the pulse interval of 10 microseconds on an aluminum target placed in a closed rectangular glass cuvette, depending on the size of the focusing area, are studied. To better understand the hidden mechanisms of this dependence, the processes occurring both on the surface and in the near-surface plasma inside the resulting microchannel during the breakdown of the target by a series of defocused double laser pulses are studied. The conditions for the influence of laser parameters and processes on the surface and in the plasma on the formation of a certain ionic and molecular composition of the plasma under the influence of a series of double laser pulses are determined. At a defocusing value of 1 mm, studies of the production of mixed nanopowders were carried out. The size of the primary  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles estimated by high-resolution electron microscopy was mainly 30-40 nm, and  $\text{Al}$ -50-60 nm. The particles are collected in agglomerates.

**Keywords:** oxidized nanopowders  $\text{Al}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{AlO}$  suboxides;  $\text{AlN}$ ; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

## Введение

Теплопроводящие керамические подложки - лучшее на сегодняшний день решение для электроизоляции и отвода тепла от электронных компонентов. Данные подложки на основе оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) многократно превосходят эластичные листовые материалы типа КПТД и слюду по теплопроводности ( $25 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и электрической прочности ( $25 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$ ), обеспечивая отличные условия эксплуатации приборов независимо от их мощности.

Благодаря своим особым свойствам, таким как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, повышенная химическая активность в процессах окисления, нанопорошки (НП) металлов нашли применение в производстве нанокерамических материалов, в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [1, 2]. При изучении НП алюминия, как активатора спекания промышленного порошка АСД-4, установлено [1, 2], что с увеличением массовой доли НП алюминия снижается температура спекания (до  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ), степень усадки повышается до 60 %. Причиной такого эффекта является диффузионный механизм спекания, при котором НП алюминия в отсутствие химического взаимодействия при нагревании проявляет повышенную диффузионную подвижность, а также дисперсное упрочнение спеченных образцов за счет увеличения массовой доли оксидов алюминия, внесенных с НП алюминия.

Введение в нанопорошки оксида алюминия небольшой добавки нанопорошков металлического алюминия обеспечило дополнительное увеличение относительной плотности (свыше 0.7) и улучшение однородности компактов. Благодаря высокой пластичности металлической компоненты этот подход исключает необходимость введения органической связки. При последующем спекании на воздухе происходит

превращение металлической компоненты в оксид и дополнительное уплотнение материала. В результате формируется оксидная керамика с наноразмерной структурой, состоящая из кристаллитов, имеющих размер от 20 до 500 нм, в зависимости от типа и количества дополнительных оксидных фаз (оксиды магния, иттрия, циркония, титана) в керамике. Получаемые наноструктурные керамические материалы на основе оксида алюминия обладают комплексом более высоких тепловых и электрических характеристик, чем получаемые из микронных порошков.

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использования в технологиях получения нанокерамик. Образование кластеров оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит за счет реакции слипания различных его субоксидов ( $\text{AlO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Динамика процессов образования ионов Al и радикалов AlO (прекурсоров для образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 от энергии (20–60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки  $\approx 50 \text{ мкм}$  при фокусном расстоянии



ахроматического объектива 104 мм. Расфокусировка проводилась смещением мишени по отношению к фокусу. Методически это достигается механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра LSS-1 относительно фокуса лазерного луча на расстояние  $\Delta f$  – параметр расфокусировки. В зависимости от положения образца относительно фокуса лазерного луча выделяют три типа расфокусировки: нулевая ( $\Delta f=0$ ), положительная ( $\Delta f>0$ ) и отрицательная ( $\Delta f<0$ ). Увеличение параметра расфокусировки  $\Delta f$  приводит к росту площади лазерного пятна на поверхности образца, что снижает плотность потока излучения и потому увеличивает площадь абляции.

Динамика образования радикала АЮ изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы (484.21 нм) при воздействии серии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха.

Нами изучена динамика образования ионов Al, N, O, молекул AlN и АЮ в процессе образования кратера на мишени в зависимости от энергии импульса (15-70 мДж) и изменения плотности мощности воздействующего излучения при расфокусировке. Образец – пластинки сплава АД1 толщиной 1 мм. Интервал между импульсами 10 мкс, количество сдвоенных импульсов 40. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности линий ионов и полосы АЮ (484.21 нм) в зависимости от расфокусировки.

При анализе данных в первую очередь заметна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос АЮ и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм) и несколько меньшим изменением интенсивности линии N II при малой расфокусировке. Этот факт свидетельствует о непосредственном участии Al III в термохимическом процессе образования оксидов и нитридов алюминия. Общим является рост интенсивности полос АЮ с увеличением энергии и плотности мощности. При расфокусировке

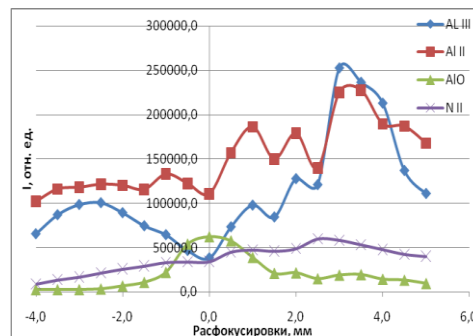


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий ионов Al, N, и полосы радикала АЮ в спектрах от расфокусировки

Fig. 1. Dependence of the intensity of the lines of ions Al, N, and the band of the radical АЮ in the spectra on defocusing

более +1 мм интенсивность линии ионов Al III увеличивается в несколько раз в сравнении с нулевой расфокусировкой, интенсивность линий ионов Al II, N II также более-менее монотонно увеличивается. Одновременно с этим интенсивность полос АЮ практически становится равной нулю, что еще раз подтверждает механизм образования оксидов и нитридов алюминия из ионов алюминия Al III и воздуха.

При расфокусировке в отрицательную сторону интенсивность линий Al III увеличивается несколько меньше, чем при положительной расфокусировке. Интенсивность линий ионов N II при отрицательной расфокусировке порядка 4 мм практически падает до нуля.

Указанные факты могут быть связаны с пространственным разнесением областей формирования ионов Al III, O II и N II. Все указанное, по-видимому, связано с различием как форм микроканала образующихся при различной фокусировке, так и изменения условий взаимодействия второго импульса с продуктами конденсации, остающимися в канале после воздействия первого импульса.

Известно, что наиболее важную роль в образовании нанокластеров в лазерной плазме играют процессы ионизации и рекомбинации ионов, что определяется плотностью потока лазерного излучения, потенциалом ионизации атомов, составляющих лазерную мишень, диаметром

пятна фокусировки. Как отмечено выше, в образовании оксидов и нитридов алюминия существенную роль играет присутствие ионов алюминия.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы AlO от плотности мощности (величины расфокусировки) может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется канал. При этом в процессе формирования канала при большой плотности мощности (точная фокусировка), физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале и возможное увеличение локального поля на неровностях дна ведут к возрастанию поглощения энергии импульса, и, соответственно, к повышению температуры плазмы внутри канала и росту эффективности образования ионов. С другой стороны, после воздействия первого импульса внутри канала может нарабатываться взвесь - «облако», содержащее нано- и микрочастицы мишени (кластеры). Взаимодействие лазерного излучения второго импульса с таким облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала. Ввиду удаленности от дна, энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, особенно при малой плотности мощности (большой расфокусировке) не дает существенного вклада в увеличение глубины канала и практически целиком передается боковым стенкам, вызывая стабилизацию линейной скорости абляции в широком диапазоне воздействующей плотности энергии. В результате диаметр канала существенно увеличивается под действием

расширяющегося и излучающего плазменного облака, а также из-за воздействия на боковые стенки рассеянного плазмой излучения.

Исходя из приведенных данных, для оценки возможности практического получения смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Al были использованы энергия импульсов 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс, расфокусировка 1 мм. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку в течении 10 минут. Анализ получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рис. 2а и 2б.

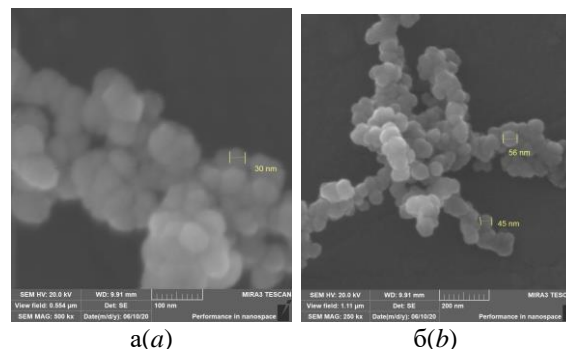


Рис. 2. Изображения наночастиц и агломератов: а –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б – Al  
Fig. 2. Images of nanoparticles and agglomerates: a –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b – Al

### Закключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления составом плазмы. Из

приведенных результатов видно, что, подбирая величину расфокусировки, можно варьировать количеством алюминия в смешанном составе нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Al для разработки методов изготовления нанокерамик для различных применений.

#### Библиографические ссылки

1. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О., Золотарева Е.В. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков. *Известия Томского политехнического университета* 2010; 317(3): 24-28.
2. Ильин А.П. и др. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. Томск. Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 196 с.

3. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

#### References

1. Matrenin S.V., Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Zolotareva E.V. Aktivirovanie spekaniya oksidnoy keramiki dobavkami nanodispersnyh poroshkov. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2010; 317(3): 24-28. (In Russian)
2. Ilyin A.P. Osobennosti fiziko-khimicheskikh svoystv nanoporoshkov i nanomaterialov. Tomsk, Publishing House of Tomsk Polit. University, 2012. 196 p. (In Russian)
3. Gusev A.I. Nanomateriali, nanostrukturi, nanotexnologii. M.: Fizmatlit. 2005. 416 p. (In Russian)

## СОЗДАНИЕ СЛОЕВ НАНОПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т.П. Гаврилова<sup>1)</sup>, С.М. Хантимеров<sup>1)</sup>, В.И. Нуждин<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1)</sup>,  
А.М. Рогов<sup>2)</sup>, А.Л. Степанов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

<sup>2)</sup>Казанский федеральный университет,  
ул. Кремлевская 8, 420000 Казань, Россия, aanstep@kfti.knc.ru

Методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности слоев нанопористого Ge (PGe), формируемых во время низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами переходных металлов в зависимости от их массы ( $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$  и  $^{63}\text{Cu}^+$ ). Для этого была проведена ионная имплантация монокристаллических пластин *c*-Ge в одинаковых условиях при энергии 40 кэВ и дозе  $5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Для сравнительных экспериментов по изменению морфологии PGe было выполнено облучение *c*-Ge с более тяжелыми ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{122}\text{Sb}^+$  при 30 кэВ. Показано, что морфология слоев PGe с ростом массы облучаемого иона меняет свою структуру от лабиринтовой, дырочной, трехмерной сетчатой до губчатой.

**Ключевые слова:** нанопористый германий; ионная имплантация; морфология; литий-ионные аноды.

## FORMATION OF NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS WITH VARIOUS MORPHOLOGY BY ION IMPLANTATION FOR ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

Tatiana P. Gavrilova<sup>1)</sup>, Sergey M. Khantimerov<sup>1)</sup>, Vladimir I. Nuzhdin<sup>1)</sup>, Valery F. Valeev<sup>1)</sup>,  
Alexey M. Rogov<sup>2)</sup>, Andrey L. Stepanov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia

<sup>2)</sup>Kazan Federal University, 8 Kremlevskaya Str., 420000 Kazan, Russia, aanstep@kfti.knc.ru

The morphology of the surface of nanoporous Ge (PGe) layers formed during low-energy high-dose implantation with transition metal ions ( $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$  and  $^{63}\text{Cu}^+$ ) depending on their mass was studied by high-resolution scanning electron microscopy. For this aim, ion implantation of monocrystal *c*-Ge plates was carried out using same conditions at an energy of 40 keV and a dose of  $5.0 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>. For comparative experiments on changing the morphology of PGe an irradiation of *c*-Ge with heavier  $^{108}\text{Ag}^+$  and  $^{122}\text{Sb}^+$  ions at 30 keV was performed. It was shown that the morphology of the PGe layers changes its structure from labyrinth, hole, three-dimensional reticular to spongy-like with increasing mass of the irradiated ion.

**Keywords:** nanoporous germanium; ion implantation; morphology; lithium-ion batteries.

### Введение

В последние годы значительные усилия исследователей направлены на поиск новых материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Традиционно в качестве анода ЛИА используется графит. Однако, его ограниченная энергетическая емкость (372 мАч/г) обуславливает необходимость разработки новых более эффективных

материалов. Другие элементы группы IV, такие как, например, Ge, рассматриваются как заменители графита в ЛИА из-за их теоретически гораздо более высоких характеристик. Хотя Ge и является относительно дорогостоящим материалом, тем не менее, он имеет высокие собственную электронную проводимость и коэффициент диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в нем. Быстрый транспорт как

электронов, так и ионов  $\text{Li}^+$  обеспечивает высокую скорость зарядки/разрядки в ЛИА. Следует заметить, что создать эффективный литий-ионный аккумулятора с Ge анодом при низкой себестоимости до сих пор не удалось. Во время зарядки анод расширяется в 2-4 раза от своего исходного объема, а при разрядке сжимается, через несколько циклов деградирует и выходит из строя. Поэтому все большее внимание исследователей уделяется разработке технологий изготовления нанопористых электродов на основе Ge (PGe) [1].

История создания и исследования PGe начинается с работы 1971 года [2], в которой были изучены напыленные тонкие пленки Ge с локальными пустотами (порами) в их структуре. Позднее, для получения PGe использовались различные технологические подходы такие, как электрохимическая обработка монокристаллического *c*-Ge в концентрированных электролитах, плазмой-стимулируемое химическое осаждение из паровой фазы, метод искрового разряда, термический отжиг керамических пленок  $\text{GeO}_2$  в атмосфере водорода и др.

Особый интерес представляет эффективная методика создания наноразмерных тонких слоев PGe на поверхности Ge в результате его высокодозовой имплантации различными ионами в вакууме. Первой публикацией является работа 1977 года [3], в которой методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наблюдалось образование кратеров на поверхности Ge, имплантированного тяжелыми ионами  $^{128}\text{Te}^+$  при энергии  $E = 20$  кэВ и дозе  $D = 1.0 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> и  $^{128}\text{Te}^{2+}$  при  $E = 40$  кэВ и  $D = 0.5 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>.

В 1982 году в ключевой и самой цитируемой публикации по данной тематике [4] была продемонстрирована возможность образования пористой губчатой структуры PGe на поверхности монокристаллического *c*-Ge после его

имплантации относительно легкими ионами  $^{73}\text{Ge}^+$  при  $E = 50-300$  кэВ и  $D$  от  $2.0 \cdot 10^{15}$  до  $4.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В данной работе также был впервые предложен механизм образования PGe, заключающийся в объединение в приповерхностной области точечных вакансионных дефектов, создаваемых каскадами столкновений ускоренных ионов с атомами подложки Ge.

Цель настоящей работы заключается в демонстрации формирования поверхности PGe различной морфологии при низкоэнергетической имплантации в зависимости от массы ионов переходных металлов.

Ранее в работе [5] нами было показано, что имплантация монокристаллических пластин *c*-Ge ионами  $\text{Ag}^+$  при 30 кэВ приводит к образованию губчатых слоев PGe, состоящих из нанонитей Ge, покрытых наночастицами Ag. Тогда, как в случае имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  при 40 кэВ наблюдалось образование нейронноподобной 3D сетчатой структуры PGe, в узлах которой локализовались наночастицы Cu [6].

### Материалы и методы исследования

Для получения слоя наноструктурированного материала PGe была использована подложка *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45 с ориентацией (111). Ионная имплантация проводилась при  $E = 30 - 40$  кэВ,  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке  $J = 2$  мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3. Наблюдение морфологии структурированной поверхности имплантированного Ge проводилось на СЭМ микроскопе Merlin (Carl Zeiss).

### Результаты и их обсуждение

В силу особенностей ионной имплантации, в процессе облучения распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца. Поэтому в настоящей работе было проведено моделирование профилей

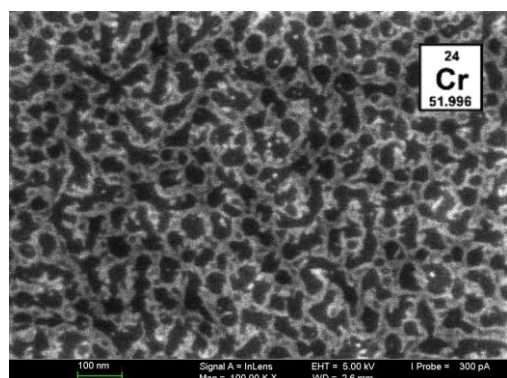


распределения соответствующих имплантированных ионов в Ge для энергии ускорения 30 и 40 keV с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 (www.srim.org). Установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов металла с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубинах  $R_p \sim 12\text{--}24$  нм, а разброс пробега ионов от  $R_p$  составляет  $\Delta R_p \sim 6\text{--}15$  нм. При этом толщина имплантированного слоя оценивается как  $R_p + 2\Delta R_p$ , т.е. не превышает 55 нм. Однако, как это было впервые показано ранее с  $\text{Ag}^+$ , продолжительное облучение с образованием PGe и накоплением металла приводит к распуханию поверхностного слоя, сменяющемуся эффективным его распылением [7].

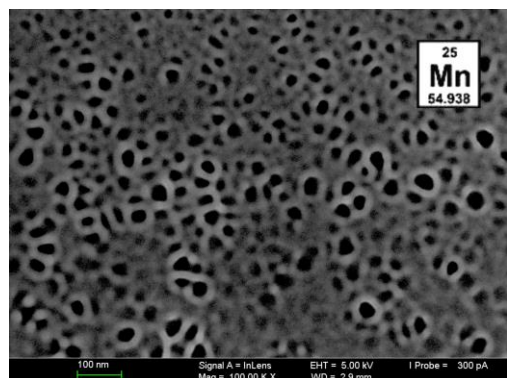
На рис. 1(a-e) показаны результаты по регистрации различных морфологических типов слоев PGe, сформированных имплантацией ионами переходных металлов различной массы  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$  и  $^{63}\text{Cu}^+$ . По приведенным СЭМ-изображениям можно заключить об образовании на поверхности *c*-Ge слоев PGe, которые, согласно данным по дифракции отраженных электронов, являются аморфными *a*-Ge. При этом прослеживается определенная закономерность изменения морфологии PGe с ростом массы имплантируемого иона. Так, для наиболее легкого иона  $^{52}\text{Cr}^+$  наблюдается образование лабиринтовых пор (рис. 1a(a)), тогда как для иона  $^{55}\text{Mn}^+$  с небольшим увеличением массы пористая структура оказывается дырчатого вида (рис. 1b(b)). О таких типах структур сообщалось в различных исследованиях Ge и ранее. Однако, при повышении массы ускоренного иона до  $^{56}\text{Fe}^+$  происходит образование слоя PGe мембранного типа (рис. 1в(c)). Подобные структуры PGe ранее на практике не наблюдались и не исследовались. Дальнейшее увеличение массы ионов  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$  и  $^{63}\text{Cu}^+$  вновь приводит к смене морфологии слоя PGe на однотипную 3D

структуру сетчатого типа (рис. 1г-е(d-f)), подробно ранее описанной в работах для случая имплантации ионов  $^{63}\text{Cu}^+$  [6]. При этом, несмотря на однотипность структур, можно заключить об утоньшении нитей сетки, образующей PGe, для имплантированных ионов большей массы.

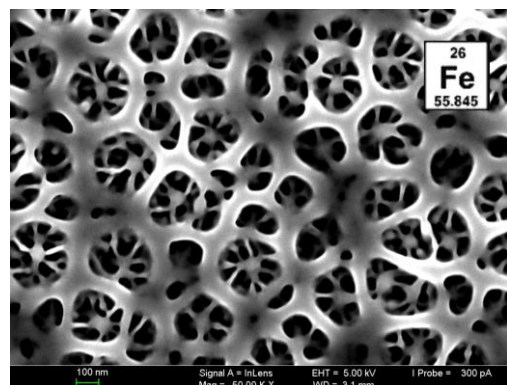
На рис. 2 приведен результат для схожих условий ионной имплантации, но заметно более тяжелых ионов  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{122}\text{Sb}^+$ . Как следует из изображений, в данном примере образуется отличающаяся от предыдущих случаев губкоподобная структура PGe. При этом если сравнивать между собой губчатые слои Ag:PGe (рис. 2a) и Sb:PGe (рис. 2б) то видно, что в



a(a)



b(b)



в(c)



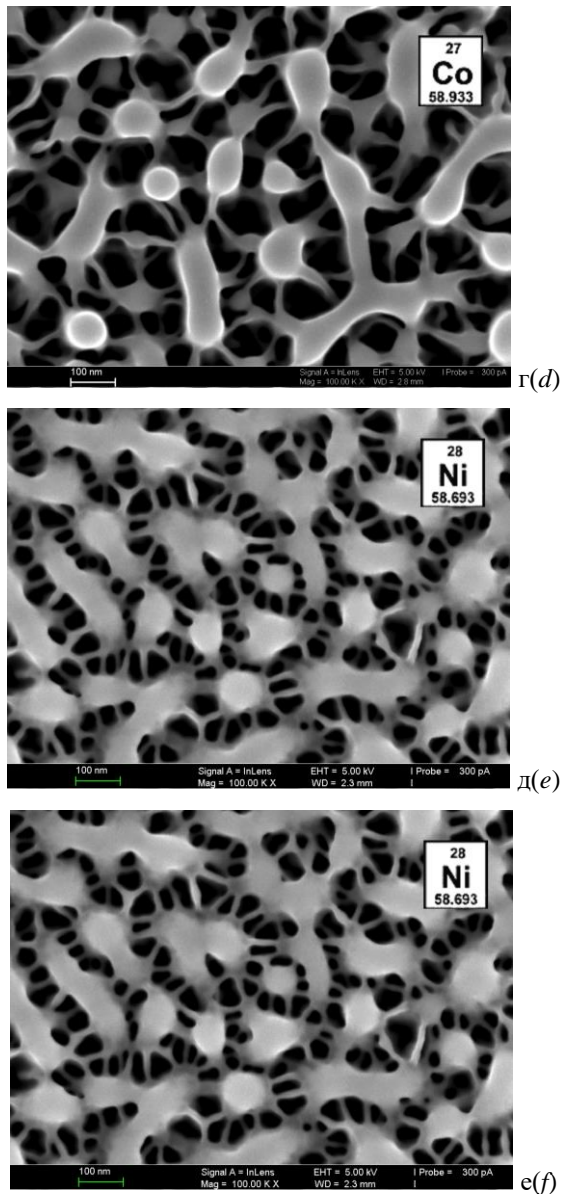


Рис. 1. Структуры PGe, сформированные имплантацией *c*-Ge ионами различных масс в порядке возрастания: (а)  $^{52}\text{Cr}^+$ ; (б)  $^{55}\text{Mn}^+$ ; (в)  $^{56}\text{Fe}^+$ ; (г)  $^{59}\text{Co}^+$ ; (д)  $^{59}\text{Ni}^+$ ; (е)  $^{63}\text{Cu}^+$

Fig. 1. PGe structures formed by implantation of *c*-Ge by ions with different masses in ascending order: (a)  $^{52}\text{Cr}^+$ ; (b)  $^{55}\text{Mn}^+$ ; (c)  $^{56}\text{Fe}^+$ ; (d)  $^{59}\text{Co}^+$ ; (e)  $^{59}\text{Ni}^+$ ; and (f)  $^{63}\text{Cu}^+$

последнем случае нанонити Ge, из которых состоят губчатые поры, оказываются существенно тоньше.

Отметим, что относительно недавно в работе [8] были проведены электронно-микроскопические исследования поверхности Ge, имплантированного ионами  $\text{Co}^+$  при схожих параметрах ионной имплантации Ge на том же ускорителе, как и в

настоящем исследовании. Однако в работе формирование пористой развитой структуры, аналогичной приведенным на СЭМ-изображениях (рис. 1г), продемонстрировано не было. Авторы наблюдали только появление слоя сферических образований диаметром около 150 нм, связав ее формирование с подобием образования углеродных нанотрубок. Возможная причина, почему в работе [8] не была зарегистрирована структура PGe, заключается в низком разрешении используемого СЭМ микроскопа EVO50 XVP (Carl Zeiss) при слишком высоком уровне напряжения ускорения зондирующих электронов.

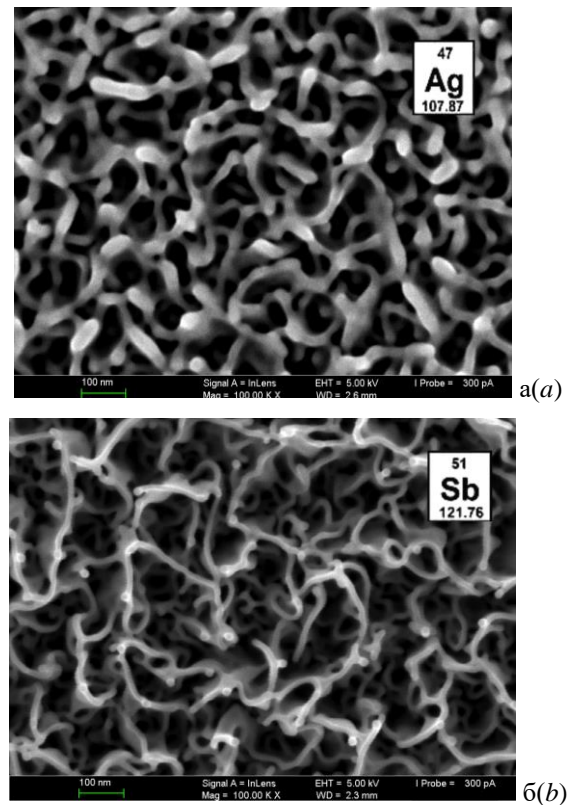


Рис. 2. Структуры PGe, сформированные имплантацией тяжелыми ионами: (а)  $^{108}\text{Ag}^+$  и (б)  $^{122}\text{Sb}^+$

Fig. 2. PGe structures formed by implantation with heavy ions: (a)  $^{108}\text{Ag}^+$  and (b)  $^{122}\text{Sb}^+$

Тогда становится очевидным, почему вместо PGe структуры, авторами [8] наблюдается лишь сглаженная профильная поверхность из сферических образований.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом высокоразрешающей электронной микроскопии продемонстрирована принципиальная возможность эффективного изменения морфологии поверхности слоев PGe, используя низкоэнергетическую высокодозовую имплантацию ионами металлов различной массы. Показано, что в результате проведения имплантации могут быть сформированы PGe структуры заданной predetermined морфологии от лабиринтовой, дырочной, трехмерной сетчатой до губчатой. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления и, в частности, осуществлении поиска корреляционных особенностей между структурными особенностями, физическими характеристиками нанопористых структур и рабочими параметрами литий-ионных аккумуляторов на основе PGe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 19-79-10216).

## Библиографические ссылки/ References

1. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W., High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries. *J. of Materiomics* 2015; 1: 153-169.
2. Donovan T.M., Heinemann K. High-resolution electron microscope observation of voids in amorphous Ge. *Phys. Rev. Lett.* 1971; 27: 1974-1976.
3. Foti G., Vitali G., Davies J.A. Molecular and atomic damage in germanium. *Radiat. Eff.* 1977; 32: 187-191.
4. Wilson I.H. The effects of self-ion bombardment (30-500 keV) on the surface topography of single-crystal germanium *J. Appl. Phys.* 1982; 53: 1698-1705.
5. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy high dose Ag<sup>+</sup>-ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
6. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Klimovich I.M., Stepanov A.L. Porous germanium with copper nanoparticles formed by ion implantation *Vacuum* 2019; 166: 84-87.
7. Rogov A.M., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Stepanov A.L. Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Comm.* 2019; 16: 57-60.
8. Bazarov V.V., Shustov V.A., Lyadov N.M., Faizrakhmanov I.A., Yanilkin I.V., Khantimerov S.M. Studying near-surface layers of germanium implanted with cobalt ions. *Tech. Phys. Lett.* 2019; 45(10): 1047-1049.

## ПРЕЦИПИТАЦИЯ ОЛОВА В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ СЛОЯХ SiSn

П.И. Гайдук

*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь, gaiduk@bsu.by*

Методами просвечивающей электронной микроскопии и резерфордского обратного рассеяния обнаружено подавление процессов распада слоев пересыщенных сплавов SiSn, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и имплантированных ионами углерода. В образцах структур, которые не были имплантированы углеродом, но отжигались при 900 °С, слои SiSn испытывают распад с образованием  $3 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> выделений вторичной фазы  $\beta$ -Sn, а также дислокационных петель. Противоположный эффект наблюдается в случае слоев, выращенных методом МЛЭ и имплантированных ионами углерода. Из данных ПЭМ и РОРКИ следует, что имплантация углерода улучшает термическую стабильность пересыщенных слоев SiSn, предотвращает образование дислокационных петель и подавляет сегрегацию и преципитацию Sn. В качестве основной причины этого эффекта обсуждается деформационно-стимулированное разделение точечных дефектов и образование комплексов примесь-дефект.

**Ключевые слова:** SiSn; имплантация ионов углерода; сегрегация; дефекты структуры.

## Sn PRECIPITATION IN CARBON IMPLANTATED SiSn LAYERS

Peter Gaiduk

*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, gaiduk@bsu.by*

By combining transmission electron microscopy (TEM) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS), we have identified carbon related suppression of dislocations and tin precipitation in supersaturated molecular-beam epitaxial (MBE) grown SiSn alloy layers. A layered structure of 100 nm Si/300 nm SiSn/30 nm Si was grown by MBE on Si substrate first. A set of samples were then implanted with 100 keV carbon ions to fluences of  $2 \cdot 10^{14}$  or  $2 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. The mean range of the implanted carbon ions was about 300 nm. That is concentration peak is strongly correlated with the depth position of SiSn layer, and the implanted carbon atoms are penetrated through the whole epitaxial layer. During implantation, the sample holder was kept at room (RT) or at high (HT = 525 °C) temperature. Furnace-thermal annealing in an N<sub>2</sub> ambient was finally performed at 900 °C for 30 min: a decomposition of supersaturated SiSn layer was expected to perform. About  $3 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> of  $\beta$ -Sn phase precipitates of size 8-10 nm and high density of dislocation loops are registered in the samples which were not implanted with carbon but annealed at 900°C. Opposite effect is registered in the case of carbon implanted layers. It follows from the TEM and RBS data that the carbon implantation improves the thermal stability of SiSn supersaturated layers, prevents dislocation loops formation, and suppresses Sn segregation and precipitation. Strain-enhanced separation of point defects and formation of dopant-defect complexes are suggested to be responsible for these effects. The possibility for segregation-free high temperature growth of heteroepitaxial SiSn/Si structures is discussed. We suggest that thermally stable supersaturated SiSn alloy layers might be epitaxially grown (e.g. by MBE) via incorporation of carbon atoms either during the growth (in-situ) or by ion implantation (ex-situ).

**Keywords:** SiSn; carbon implantation; segregation; structural defects.

### Введение

Полупроводниковые сплавы на основе элементов IV группы (SiGe, SiSn, GeSn) расширяют возможности модификации зонной структуры и, поэтому, привлекательны для конструирования приборов нано- и оптоэлектроники с улучшенными характеристиками [1, 2]. Так, при увеличении содержания олова в составе сплавов GeSn и SiSn происходит не только изме-

нение ширины запрещенной зоны, но и переход к прямозонному состоянию, что перспективно для создания лазеров, светодиодов, ИК-фотодетекторов, электрооптических модуляторов и солнечных элементов [1-4]. Небольшая разница в энергии между непрямым и прямым переходом в Ge (0,17 эВ) постепенно уменьшается до нуля при увеличении содержания Sn примерно до 6-8% [2, 5]. Таким обра-

зом, точка crossover достигается в сплавах GeSn при концентрации олова в несколько атомных процентов, что, с учетом низкой равновесной растворимости олова в кремнии и германии, может быть достигнуто только в неравновесных условиях их формирования. Немаловажными проблемами формирования эпитаксиальных слоев SiGeSn на подложках кремния является несоответствие параметров решеток эпитаксиальных слоев и подложки, а также сильная сегрегация атомов Sn во время выращивания слоев SiGeSn. Эти факторы приводят к образованию дефектов решетки, механических напряжений и флуктуаций состава. Низкотемпературные условия осаждения ( $\sim 200$  °C) позволяют выращивать слои SiGeSn на подложке кремния без протяженных дефектов. Однако такие структуры являются нестабильными, и последующая термообработка приводит к образованию выделений Sn и дефектов дислокационного типа [6]. Для повышения термической стабильности слоев в настоящем исследовании предложено использовать имплантационное введение атомов углерода. Предполагалось, что атомы углерода и олова индуцируют деформации решетки Si противоположного знака, что позволит компенсировать напряжения несоответствия и повысить термическую стабильность гетероструктур.

### Результаты и их обсуждение

Слоистые структуры Si/SiSn/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (100)-Si на установке VG Semicon V80. После десорбции с поверхности SiO<sub>2</sub> при 850 °C выращивали последовательно слои Si (100 нм), 30 нм Si<sub>0.98</sub>Sn<sub>0.02</sub> при 220 °C, 300 нм Si при 450 °C. Затем образцы структур имплантировали ионами углерода с энергией 100 кэВ до дозы  $2 \cdot 10^{14}$  –  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> при комнатной (RT) или повышенной (HT = 525 °C) температуре. Выбор энергии ионов был обусловлен условием совпадения концентрационного пика импланти-

рованного углерода со слоем SiSn. Часть образцов термически отжигали в среде N<sub>2</sub> при температурах 700-900 °C в течение 30 мин. Структурно-фазовые превращения исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной и поперечной (Х-ПЭМ) геометриях на 200 кВ приборе Philips CM20. Профили распределения элементов по глубине и положение атомов Sn в решетке исследовали методами резерфордовского обратного рассеяния/каналирования 2 МэВ ионов He<sup>+</sup> (РОРКИ).

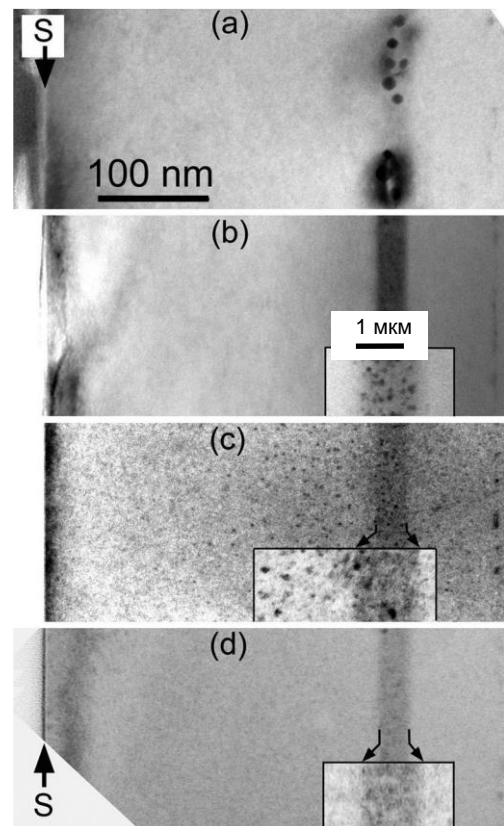


Рис. 1. Х-ПЭМ микрофотографии слоев Si/SiSn/Si после МЛЭ, имплантации C<sup>+</sup> (b-d) и отжига при 900 °C. (a) – без имплантации, (b) –  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> при 525 °C, (c) –  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> при 525 °C и (d) –  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> при RT.

Fig. 1. XTEM micrographs of the layered Si/SiSn/Si structure after MBE growth, implantation of C<sup>+</sup> (b-d) and annealing at 900 °C. (a) – no implantation, (b) –  $2 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> at 525 °C, (c) –  $2 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> at 525 °C and (d) –  $2 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> at RT.

Х-ПЭМ исследования показали (рис. 1, 2), что после выращивания и ионной имплантации углерода слои Si/SiSn/Si остаются эпитаксиальными без признаков

преципитации олова или формирования дислокаций. Спектры РОРКИ (здесь не показаны) демонстрируют низкий выход обратного рассеяния как в областях Si, так и в Sn, что указывает на хорошее кристаллическое качество и почти полное (90–95%) включение атомов Sn в положения замещения решетки матрицы Si. Поскольку концентрация Sn в только что выращенном слое сплава SiSn выше, чем предел растворимости ( $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), последующая высокотемпературная обработка приводит к распаду пересыщенного раствора SiSn и образованию выделений Sn. Как и следовало ожидать, ПЭМ-изображения с высоким разрешением (рис. 1а и 2а) показывают, что отжиг при 900 °C приводит к формированию выделений Sn в образцах, которые не были имплантированы углеродом. Из микрофотографий следует, что выделения Sn имеют средний размер  $D \sim 8\text{--}10 \text{ нм}$ , поверхностную плотность  $N \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и расположены на глубине 300–330 нм, что соответствует расположению слоя SiSn и концентрационному максимуму имплантированного углерода. Осевые спектры РОРКИ показывают выход деканализирования около 32% от величины случайного спектра. Картина дифракции электронов на вставке к рис. 2а содержит рефлексы от фазы  $\beta$ -Sn, которые демонстрируют ориентационные соотношения  $(220)\text{Si} \parallel (200)\beta\text{-Sn}$  и  $(200)\text{Si} \parallel (101)\beta\text{-Sn}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Помимо выделений Sn, обнаружено значительное количество дислокационных петель межузельного типа ( $N \sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ,  $D \sim 40\text{--}100 \text{ нм}$ ), которые формируются внутри слоя SiSn (рис. 1а и 2а).

Совершенно иной сценарий структурных превращений при высокотемпературной дестабилизирующей термообработке имеет место в образцах Si/SiSn/Si, имплантированных ионами углерода. Из сравнения изображений ПЭМ на рисунках 1 и 2 видно, что предварительная имплантация углерода предотвращает образование дислокационных петель и подавляет

сегрегацию и преципитацию атомов Sn во время последующей высокотемпературной термической обработки. Дислокационные петли не наблюдаются в образцах, имплантированных ионами углерода дозами  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и в интервале температур до 900 °C. Однако формирование выделений Sn имеет более сложный характер поведения в зависимости от условий имплантации и термической обработки.

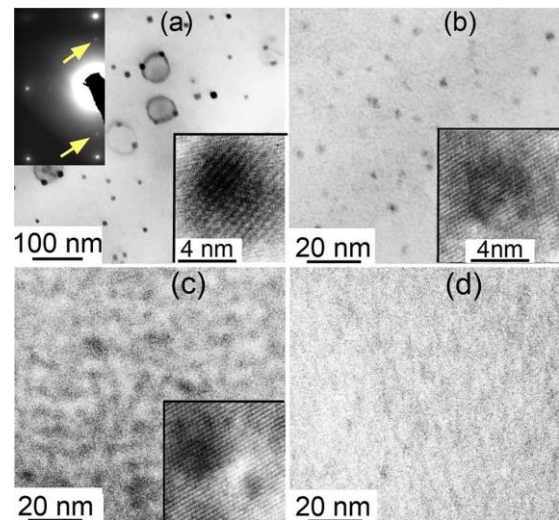


Рис. 2. Планарные ПЭМ-изображения и картина дифракции (вставка в (а)) слоистой структуры Si/SiSn/Si после выращивания, имплантации ионов углерода (b-d) и термической обработки при 900 °C. Условия имплантации: (а) без имплантации углерода; (б)  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  при 525 °C; (с)  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при 525 °C; и (d)  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при RT. На вставках в (а)-(с) – изображения выделений Sn с атомным разрешением.

Fig. 2. Plan-view TEM images and diffraction pattern (inset in (a)) of the layered Si/SiSn/Si structure after MBE growth, implantation of carbon (b)-(d) and thermal treatment at 900 °C. Implantation conditions were: (a) no carbon implantation; (b)  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  at 525 °C; (c)  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  at 525 °C; and (d)  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature. Insets in (a)-(c) are atomic resolution images of Sn precipitates.

В частности, в случае имплантации углерода с низкой дозой ( $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) выделения Sn можно различить на изображениях просвечивающей электронной микроскопии (b) на рисунках 1 и 2. Однако по сравнению с неимплантированными образцами, выделения Sn существенно отличаются по своим характеристикам: раз-



мер выделений существенно меньше ( $D \sim 1-4$  нм), а поверхностная плотность выше ( $N \sim 5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>). Кроме того, на изображении выделений с атомным разрешением отображается алмазоподобная кристаллическая структура (вставка в рис. 2b), а на дифракционной картине (не показано) отсутствуют экстра-рефлексы, связанные с фазой  $\beta$ -Sn, что указывает на превращение  $\beta$ -Sn в фазу  $\alpha$ -Sn. Имплантация углерода с более высокой дозой ( $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) приводит к полному подавлению сегрегации и выделения олова в отдельную фазу как в случае высокотемпературной имплантации углерода, так и после имплантации при комнатной температуре (рис. 1 и 2c, d). Вместо этого в образцах, имплантированных при высокой температуре (рис. 4c), наблюдается образование углеродно-ассоциированных кластеров точечных дефектов, а также частиц аморфного графита при 800 °C, часть которых превращается в выделения SiC при 900 °C. Изображение ХПЭМ на рис. 1c демонстрирует неоднородное распределение по глубине углеродных дефектов в образцах, имплантированных при высокой температуре, что хорошо коррелирует с распределением атомов углерода по глубине. Осевые спектры РОРКИ имплантированных углеродом и термически обработанных образцов демонстрируют сильное снижение выхода деканализирования в области выхода РОР от атомов Sn с 32% (неимплантированные образцы) до 16-27% (при  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) и далее до 7-8% (при  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>). Последнее значение очень близко к 6.3%, полученным для наших лучших образцов сразу после их выращивания. Кроме того, в образцах, легированных до  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, углерод практически не приводит к росту деканализирования и в кремниевой части спектров РОРКИ, что указывает на хорошее кристаллическое качество, а также на то, что атомы Sn занимают узловые положения в решетке Si.

Ранее мы показали, что упруго деформированные многослойные структуры

Si/SiGe/Si приводят к пространственному разделению междоузельных атомов (I) и, вакансий (V); при этом вакансии накапливаются в упруго-сжатых слоях (SiGe или SiSn), тогда как междоузельные атомы – выталкиваются из них [7, 8]. В силу меньшего ковалентного радиуса, атомы углерода также эффективно взаимодействуют с упруго-сжатыми слоями SiSn, что, по-видимому, благоприятно для снятия деформаций из-за противоположного знака напряжений, создаваемых атомами олова и углерода в решетке Si. Таким образом, накопление атомов углерода в слое SiSn может быть связано с тем, что деформации сжатия частично компенсируются наличием атомов углерода. Имплантация ионов углерода приводит к генерации I-V пар в структуре Si/SiSn/Si в результате потери энергии ионов при ядерных столкновениях. Затем I и V взаимодействуют друг с другом (рекомбинация и кластеризация) и с атомами примеси (образование комплексов). В присутствии деформационных полей в слоях Si/SiSn/Si, точечные дефекты будут взаимодействовать со слоями противоположным образом, что приведет к пространственному разделению комплексов дефект-углерод в непосредственной близости от напряженных слоев Si/SiSn. Важным следствием накопления атомов углерода в слое SiSn является возможное образование дефектно-примесных комплексов, включающих атомы олова и углерода. Хорошо известно, что объемная усадка составляет примерно один атомный объем кремния на каждый атом углерода, включенный в кластер. Такое объемное сжатие приводит к локальной деформации растяжения вокруг углеродного кластера, которая может эффективно взаимодействовать с собственными междоузельными атомами, а также с атомами олова, которые являются источником полей деформации сжатия. Атомная структура таких комплексов Sn-C-I еще не известна: это должно стать задачей дальнейших исследований.



## Заключение

Таким образом, методами ПЭМ и РОРКИ обнаружено подавление процессов распада слоев пересыщенных сплавов SiSn, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и имплантированных ионами углерода. В частности показано, что в структурах Si/SiSn/Si, которые не имплантировались углеродом, но отжигались при 900 ° C, слои SiSn испытывают распад с образованием выделений вторичной фазы  $\beta$ -Sn и дислокационных петель. Напротив, в случае имплантированных ионами углерода структур Si/SiSn/Si, результаты исследований показывают подавление преципитации олова во вторичную фазу и отсутствие дислокационных петель. В качестве основной причины обсуждается деформационно- индуцированное разделение точечных дефектов и образование комплексов примесь-дефект

Автор признателен А.Н. Ларсену за полезные дискуссии и Дж.Л. Хансену за выращивание Si/SiGe(SiSn) структур методом МЛЭ. Исследования выполнены в рамках проекта 3.1.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника».

## Библиографические ссылки/ References

1. Jessica Doherty, Subhajit Biswas, Emmanuele Galluccio, Christopher A. Broderick, Adria Garcia-

- Gil, Ray Duffy et al. Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys. *Chem. Mater.* 2020; 32(11): 4383–4408.
2. Kouvetakis J., Chizmeshya A. V. G. New classes of Si-based photonic materials and device architectures via designer molecular routes. *J. Mater. Chem.* 2007; 17: 1649-1655.
3. Jun Zheng, Zhi Liu, Chunlai Xue, Chuanbo Li, Yuhua Zuo, Buwen Cheng et al. Recent progress in GeSn growth and GeSn-based photonic devices. *Journal of Semiconductors* 2018; 39(6): 061006
4. Chi Xu, Dhruve Ringwala, Duo Wang, Lei Liu, Christian D. Poweleit, Shery L. Y. Chang et al. Synthesis and Fundamental Studies of Si-Compatible (Si)GeSn and GeSn Mid-IR Systems with Ultrahigh Sn Contents. *Chem. Mater.* 2019; 31(23): 9831-9842.
5. Moontragoon P., Ikonc Z., Harrison P., Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys: achieving direct band gap materials. *Semicond. Sci. Technol.* 2007; 22(7): 742-745.
6. Fyhn M. F., Chevallier J., Nylandsted Larsen A., Feidenhans R., Seibt M.  $\alpha$ -Sn and  $\beta$ -Sn precipitates in annealed epitaxial Si<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>. *Phys. Rev. B* 1999; 60: 5770-5779.
7. Gaiduk P.I., Lundsgaard Hansen J., Nylandsted Larsen A., Steinman E.A. Temperature effect on defect evolution in 800 keV Ge-implanted Si/SiGe multi-layered structure. *Phys. Rev. B.* 2003; 340: 813-817.
8. Gaiduk P.I., Lundsgaard Hansen J., Nylandsted Larsen A., Wesch W. Strain-driven defect evolution in Sn<sup>+</sup> implanted Si/SiGe multilayer structure. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 2009; 267(7): 1239-1245.

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.И. Головчук<sup>1)</sup>, Ю.А. Бумай<sup>2)</sup>, М.Г. Лукашевич<sup>1)</sup>,  
Н.М. Лядов<sup>3)</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>3)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by)

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, [yuabumai@bntu.by](mailto:yuabumai@bntu.by)

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный  
центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

Представлены результаты измерений температурной зависимости сопротивления, гистерезиса поперечного и продольного магнитосопротивления (МС) при параллельной ( $\varphi = 0^\circ$ ) и перпендикулярной ( $\varphi = 90^\circ$ ) ориентациях направление магнитного поля-плоскость пленки в тонких ( $d = 80$  нм) пленках нанокристаллического железа с доминированием перпендикулярной магнитной анизотропии в температурном интервале 300-2К и магнитном поле до 8 Тл. Обнаружена сильная зависимость знака, величины и вида магнитолевой зависимости МС от температуры (механизма электронного транспорта), угла между направлением магнитного поля и плоскостью пленки, магнитной анизотропии пленки.

**Ключевые слова:** пленка; железо; магнитосопротивление; намагниченность; магнитная анизотропия.

## ELECTRICAL AND GALVANOMAGNETIC CHARACTERISTICS OF NANOCRYSTALLINE IRON FILMS WITH PERPENDICULAR MAGNETIC ANISOTROPY FORMED BY ION-STIMULATED DEPOSITION

V.I. Halauchuk<sup>1)</sup>, Y.F. Bumai<sup>2)</sup>, M.G. Lukashevich<sup>1)</sup>,  
Nikolay Lyadov<sup>3)</sup>, Ildar Faizrahmanov<sup>3)</sup>, Rustam Khaibullin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by)

<sup>2)</sup>Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus,

<sup>3)</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

Measurements of the resistance temperature dependence, transverse and longitudinal magnetoresistance (MR) hysteresis loops at parallel ( $\varphi = 0$ ) and perpendicular ( $\varphi = 90^\circ$ ) orientations of the magnetic field direction - film plane in thin ( $d = 80$  nm) films of nanocrystalline iron films have been carried out in the temperature range of 300- 2K and field up to 8T. The films were obtained by ion beam assisted deposition on a silicon substrate. A strong dependence of the sign, magnitude and type of the magnetic field dependence of the MR on temperature (electron transport mechanism), the angle between the direction of the magnetic field and the plane of the film, and the magnetic anisotropy of the film was found.

**Keywords:** film; iron; magnetoresistance; magnetization; magnetic anisotropy.

### Введение

Широкое применение в магнитоэлектронике и спинтронике тонких пленок и

многослойных структур с магнитным упорядочением вызывает большой интерес к поиску корреляции между магнитной мик-

роструктурой, их электрическими и гальваномагнитными характеристиками [1]. В магнитных наноструктурированных системах спин-зависимое рассеяние или туннелирование может играть ключевую роль в зависимости изменения сопротивления от внешнего магнитного поля (магнитосопротивление (МС)), направления намагниченности отдельных кристаллитов и температуры. В таких системах наряду с классическими эффектами анизотропного [2] или обычного (лоренцевского) [3] МС (АМС) и (ЛМС) соответственно может доминировать рассеяние на доменных стенках или магнотное рассеяние [4, 5]. Надо отметить, что до настоящего времени нет устоявшихся представлений не только о влиянии типа доменных стенок на транспортные характеристики, но и о дополнительном вкладе смещения доменных стенок при перемагничивании на знак и величину МС. Отмеченные выше механизмы рассеяния являются спин-зависимыми и могут рассматриваться как перспективные для практического применения при разработке приборных структур со спиновой зависимостью электронных процессов переноса [1, 6].

Целью работы являлось установление влияния механизма электронного транспорта и геометрии измерений на гальваномагнитные характеристики нанокристаллических пленок железа с перпендикулярной магнитной анизотропией поскольку магнитная микроструктура образца, например, из-за рассеяния поляризованных электронов на доменных стенках, при их перестройке может оказывать существенное влияние на его гальваномагнитные характеристики.

### Методика эксперимента

В работах [7, 8] были детально изучены структура, фазовый состав и магнитные характеристики тонких пленок железа, сформированных методом ионно-стимулированного осаждения. В данной работе этим же методом осаждения были получены тонкие ( $d=80\text{nm}$ ) нанокристаллические

пленки  $\alpha$ -фазы железа на кремневой подложке с перпендикулярной магнитной анизотропией. Омические контакты изготавливались путем ультразвуковой пайки медных проволок. Петли гистерезиса поперечного и продольного МС измерялись на линейном участке вольтамперной характеристики в интервале температур  $T = 2 - 300\text{ K}$  при повышении температуры и сканировании магнитного поля до  $8\text{ Tл}$  в двух направлениях без размагничивания образца перед каждым измерением. Поперечный магниторезистивный эффект измерялся при значениях угла между направлением вектора магнитного поля и плоскостью образца ( $\varphi = 0^\circ$  и  $\varphi = 90^\circ$ ), а продольный при  $\varphi=0^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

Как отмечалось выше, синтезированные пленки представляют собой наноструктурированный материал, в котором нанокристаллиты  $\alpha$ -железа с диаметром  $\sim 10\text{ nm}$ , разделены неупорядоченными прослойками его оксидов. В таких пленках при изменении температуры следует ожидать доминирования разных механизмов электронного транспорта. Температурная зависимость сопротивления показана на рис. 1.

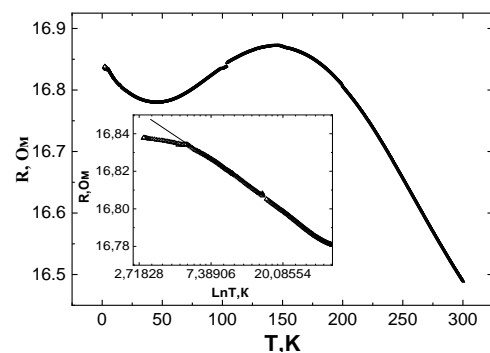


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления пленки. На вставке показана зависимость в интервале  $T=35 - 2\text{ K}$  в логарифмическом масштабе  
Fig. 1. Temperature dependence of film resistance. The inset shows the dependence in the interval  $T = 35 - 2\text{ K}$  on a logarithmic scale.

Как видно, увеличение сопротивления до температуры максимума  $T_{\text{max}} \approx 150\text{ K}$  не определяется активационными процес-

сами, а определяется доминированием перколяционного процесса переноса электронов по аморфным прослойкам с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. При  $T < T_{\max}$  доминируют процессы перколяции электронов по включениям железа, т.е. чисто диффузионный механизм проводимости.

Увеличение сопротивления пленок при  $T \leq 35\text{K}$  может вызываться процессами слабой электронной локализации [9], туннелированием между металлическими кристаллитами [10] или отражать наличие магнитного фазового перехода. Проведенный анализ показал, что в интервале температур  $T = 35 - 5\text{ K}$  сопротивление исходных пленок хорошо интерполируется логарифмической зависимостью, характерной для тонких слабо разупорядоченных пленок (вставка на рис. 1), т.е. определяется процессами слабой локализации или электрон-электронного взаимодействия [9]. Отклонение от логарифмической зависимости при самых низких температурах  $T < 5\text{K}$  может быть связано с влиянием спин-орбитального взаимодействия на процессы электронного транспорта.

Отметим, что в пленках железа, содержащих нанометровые островки железа [11], наблюдаемое увеличение сопротивления при низких температурах было связано с появлением неоднородной намагниченности пленки при понижении температуры из-за замораживания направления спинов на границах островков и, как следствие, усиления спин-зависимого рассеяния.

На рис. 2 - 4 показаны петли гистерезиса поперечного (рис. 2, 3) и продольного (рис. 4) МС, измеренные при параллельной ( $\varphi=0^\circ$ ; рис. 2) и перпендикулярной ( $\varphi=90^\circ$ ; рис. 3) ориентациях направления магнитного поля-плоскость пленки и разных температурах.

Можно видеть, что петли гистерезиса поперечного МС при  $\varphi = 0^\circ$  и продольного эффектов (рис. 2 и 4), т.е. когда магнитное поле параллельно плоскости пленки, независимо от направления и величины магнитного поля, достаточно хорошо коррелируют по знаку, величине и виду магнитополовой зависимости.

Такая корреляция подтверждает доминирование перколяционного механизма переноса электронов при  $T > T_{\max}$ , когда соотношение путей протекания тока перпендикулярно и параллельно магнитному полю приблизительно одинаково и МС линейно зависит от поля [12, 13].

Изменение ориентации магнитного поля от  $\varphi = 0^\circ$  до  $\varphi = 90^\circ$  (рис. 2 и 3) приводит к кардинальным изменениям как знака, так величины и вида магнитополовой зависимости поперечного МС, в то время как понижение температуры до  $T = 2\text{K}$  лишь незначительно изменяет величину эффекта, за исключением  $\varphi = 90^\circ$  (рис. 3в), когда при  $T=2\text{K}$  наблюдается смена знака МС с отрицательного на положительный. Проанализируем основные закономерности изменения МС на основе феноменологической теории агизотропии сопротивления магнитоупорядоченной среды с учетом температурного изменения механизма проводимости. Характерной величиной магнитного поля, определяющей влияние внешнего поля на сопротивление такой среды, является поле насыщения намагниченности, которое при  $\varphi = 0^\circ$  и  $\varphi = 90^\circ$  равны 0.2 и 1.25 Тл соответственно [7, 8]. Исходя из этих величин можно заключить, что в сильном поле линейное положительное МС обусловлено влиянием поля на процессы перколяции электронов по металлическим включениям железа и его оксидов.

Отсутствие квадратичной зависимости МС в слабом поле свидетельствует о доминировании отрицательного анизотропного МС, когда направление тока перпендикулярно намагниченности [2, 14]. Петля гистерезиса МС в слабом поле не характерна для обычного гигантского эффекта, а отражает магнитную неоднородность пленок, т.е. характерна для инверсного гигантского магниторезистивного эффекта (ГМС) [15, 16]. Можно отметить, что в области низких температур в режиме слабой локализации  $T < 35\text{ K}$  гистерезисных явлений

ний в МС не наблюдалось и эффект определялся только влиянием поля на интер-

ферационные процессы в слабо разупорядоченном проводнике.

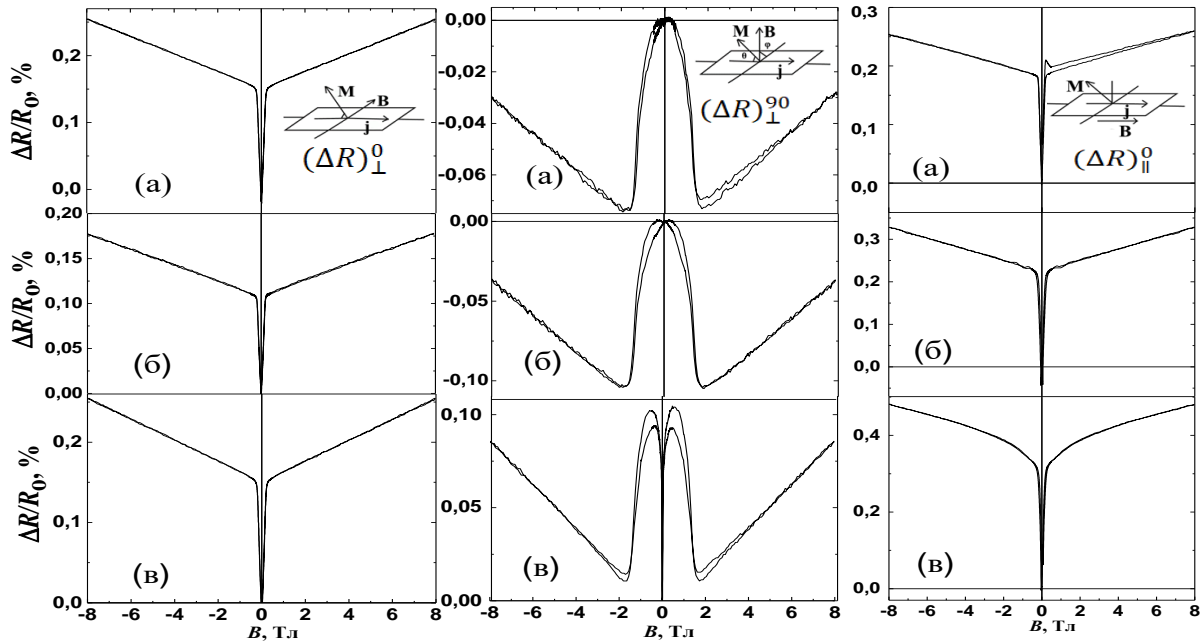


Рис. 2, 3, 4. Петли гистерезиса поперечного магнитосопротивления пленки железа при  $\varphi = 0^\circ$  (рис. 2),  $\varphi = 90^\circ$  (рис. 3) и продольного (рис. 4), измеренные при разных температурах: (а) -300 К; (б) - 100 К; (в) -2 К  
Fig. 2, 3, 4. Hysteresis loops of the transverse magnetoresistance of the iron film at  $\varphi = 0^\circ$  (Fig. 2),  $\varphi = 90^\circ$  (Fig. 3) and longitudinal (Fig. 4), measured at different temperatures: (a) -300K; (b) - 100K; (c) -2K

## Заключение

В нанокристаллических пленках железа с перпендикулярной магнитной анизотропией, полученных методом ионно-стимулированного осаждения на кремниевых подложках, в температурном интервале доминирования перколяционного механизма проводимости до поля насыщения намагниченности наблюдается смена знака поперечного и продольного МС при  $\varphi = 0^\circ$  с положительного на отрицательный при изменении направления магнитного поля от параллельного плоскости пленки до перпендикулярного, обусловленная ориентацией намагниченности перпендикулярно протекающему току. В слабом поле в поперечном и продольном эффектах при  $\varphi = 0^\circ$  обнаружен инверсный гигантский магниторезистивный эффект, из-за магнитной неоднородности пленок.

Показано, что в режиме слабой локализации в области слабых магнитных полей гистерезисных явлений в МС не наблюда-

ется, а в сильном поле доминирует положительная компонента МС, из-за влияния поля на процессы перколяции электронов.

## Благодарности

Синтез образцов и статические магнитные измерения проводилось в рамках Государственного задания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН № АААА-А18-118041760011-2.

## Библиографические ссылки

1. Zutic I. Spintronics: Fundamentals and application. *Rev. Mod. Phys.* 2004; 76(2): 323-386.
2. Campbel I.A., Fert A. Transport Properties of Ferromagnets in Ferromagnetic Materials. Amsterdam, New York, Oxford. 1982. p. 747-805.
3. Beer A.G. Galvanomagnetic effects in semiconductors. *Solid state physic* (Suppl. 4); ed. F. Zeitz, D. Turnbull. N.Y., London, 1963. 418 p.
4. Ruediger U., Yu J., Zhang S., Kent A.D., Parkin S.S.P. Negative domain wall contribution to the resistivity of microfabricated Fe wires. *Physical Review Letters* 1998; 80(25): 5639-5642.
5. Raquet B., et al. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024433.

6. Battle X., Labarta A. Finite – size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002; 35: R15-R42.
7. 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<sup>57</sup> films formed by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science* 2016; 378: 114-119.
8. Lyadov N.M. Deposition rate effect on microstructure and perpendicular magnetic anisotropy of iron films prepared by ion-beam-assisted deposition. *Vacuum* 2019; 168: 108860.
9. Bergman G. Weak localization in thin films. *Phys. Rev. B.* 1984; 107(1): 1-58.
10. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Adv. Phys.* 1975; 24: 407-461.
11. Sefrioui Z. Correlation between magnetic and transport properties in nanocrystalline Fe thin films: A grain-boundary magnetic disorder effect. *Physical Review* 2001; 64: 224431-224431-4.
12. Шик А.Я., Дахно А.Н., Емельяненко О.В., Лагунова Т.С. Магнитосопротивление в неоднородных кристаллах n-InP. *ФТП* 1980; 14(6): 1110-1114.
13. Шик А.Я. Магнитосопротивление неоднородных полупроводников. *ФТП* 1975; 9(5): 872-875.
14. Birss R. The saturation magnetostriction of polycrystals. *Pros. Roy. Soc.* 1960; 75: 8-16.
15. Baibich M.N. et. al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1988; 61(21): 2472-2475.
16. Berkowitz A.E. et. al. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu – Co alloys. *Phys. Rev. Lett.* 1992; 68(25): 3745-3748.
3. Beer A. G. Galvanomagnetic effects in semiconductors. *Solid state physic* (Suppl. 4); ed. F. Zeitz, D. Turnbull. N.Y., London, 1963. 418 p.
4. Ruediger U., Yu J., Zhang S., Kent A.D., Parkin S.S.P. Negative domain wall contribution to the resistivity of microfabricated Fe wires. *Physical Review Letters* 1998; 80(25): 5639-5642.
5. Raquet B., et al. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024433.
6. Battle X., Labarta A. Finite – size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002; 35: R15-R42.
7. 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<sup>57</sup> films formed by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science* 2016; 378: 114-119.
8. Lyadov N.M. Deposition rate effect on microstructure and perpendicular magnetic anisotropy of iron films prepared by ion-beam-assisted deposition. *Vacuum* 2019; 168: 108860.
9. Bergman G. Weak localization in thin films. *Phys. Rev. B.* 1984; 107(1): 1-58.
10. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Adv. Phys.* 1975; 24: 407-461.
11. Sefrioui Z. Correlation between magnetic and transport properties in nanocrystalline Fe thin films: A grain-boundary magnetic disorder effect. *Physical Review* 2001; 64: 224431-224431-4.
12. Shik A.Ya., Dakhno A.N., Emelianenko O.V., Lagunova T.S., Shik A. Ya. Magnetoresistance in inhomogeneous n-InP crystals. *FTP* 1980; 14(6): 1110-1114.
13. Shik A. Ya. Magnetoresistance of inhomogeneous semiconductors. *FTP* 1975; 9(5): 872-875.
14. Birss R. The saturation magnetostriction of polycrystals. *Pros. Roy. Soc.* 1960; 75: 8-16.
15. Baibich M.N. et. al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1988; 61(21): 2472-2475.
16. Berkowitz A.E. et. al. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu – Co alloys. *Phys. Rev. Lett.* 1992; 68(25): 3745-3748.

## References

1. Zutic I. Spintronics: Fundamentals and application. *Rev. Mod. Phys.* 2004; 76(2): 323-386.
2. Campbell I.A., Fert A. Transport Properties of Ferromagnets in Ferromagnetic Materials. Amsterdam, New York, Oxford. 1982. p. 747-805.



## РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБКИХ ПЛАСТИКОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.А. Горбачев, А.А. Романенко, О.Н. Третинников  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072, пр. Независимости 68, Минск, Беларусь

*a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by*

Флуоресцентные нанокластеры серебра, иммобилизованные на пленках полипропилена, получены радиационным синтезом в полиакриловой кислоте, химически привитой к поверхности пленок. Изучены спектры электронного поглощения и флуоресценции нанокластеров в зависимости от продолжительности синтеза, толщины слоя привитого полимера и времени хранения пленок. Разработанные материалы являются высокочувствительными селективными флуоросенсорами ртути с пределом детектирования  $10^{-8}$  моль/л.

**Ключевые слова:** радиационный синтез; нанокластеры серебра; поверхностная иммобилизация; флуоресценция.

## RADIATION SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT METAL NANOCLUSTERS IMMOBILIZED ON FLEXIBLE PLASTIC SUBSTRATES

A.A. Gorbachev, A.A. Ramanenka, O.N. Tretinnikov  
B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus

*a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by*

Fluorescent silver nanoclusters immobilized on polypropylene films were obtained by radiation synthesis in poly(acrylic acid) chemically grafted to the film surface. The spectra of electronic absorption and fluorescence of nanoclusters were studied depending on the duration of synthesis, the thickness of the grafted polymer layer, and the storage time of the films. The developed materials can be used as highly sensitive selective fluorosensors of mercury with a limit of detection  $10^{-8}$  mol/L.

**Keywords:** radiation synthesis; silver nanoclusters; surface immobilization; fluorescence.

### Введение

Наночастицы (НЧ) серебра размером  $<2$  нм обладают флуоресценцией в видимой области и называются нанокластерами (НК). Обычно их получают химическим восстановлением в водных растворах полимерных матриц-темплатов. Иммобилизация НК на твердых подложках открывает возможности для создания новых материалов для сенсорики, фотоники и оптоэлектроники. До недавнего времени иммобилизацию проводили нанесением на подложку и высушиванием раствора полимерной матрицы-темплата с ионами серебра и последующим фотохимическим восстановлением ионов до НК [1]. Так как

матрица связана с подложкой не химически, а физически, то она вместе с НК может быть удалена с подложки, что ограничивает практическую пригодность таких материалов.

Для прочной иммобилизации флуоресцентных НК серебра на подложке нами предложено проводить их синтез в полимерной матрице-темплате, которая химически привита к подложке, т.е. связана с ней ковалентно (рис. 1) [2]. При этом синтез проводится радиационно-химическим методом, без использования дополнительных реагентов. Цель работы – изучить оптические свойства НК в зависимости от времени синтеза, толщины слоя привито-

го полимера и времени хранения пленок, а также изучить тушение флуоресценции НК ионами тяжелых металлов.

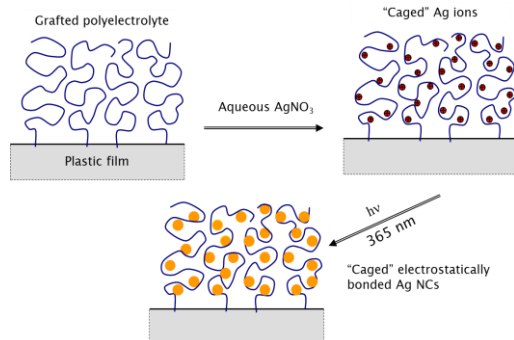


Рис. 1 Синтез НК серебра в полимерной матрице-темплате привитой к пластиковой подложке

Fig. 1 Synthesis of silver NCs in polymer template grafted to plastic substrate

### Материалы и методы исследования

В качестве подложки использовали пленку полипропилена (ПП). Полимерной матрицей для темплатного синтеза и иммобилизации НК служил слой полиакриловой кислоты (ПАК) химически привитой к поверхности подложки. Метод получения поверхностно-привитой ПАК описан в [3]. Для получения НК серебра пленки ПП с привитой ПАК, помещали в водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (0.1 моль/л), выдерживали 20 мин в темноте и экспонировали УФ излучением ( $\lambda=365$  нм). После этого пленки промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Количество привитой ПАК не единице площади поверхности измеряли колориметрически, после чего толщину привитого слоя определяли исходя из плотности ПАК. Для изучения тушения флуоресценции НК ионами металлов готовили растворы их солей в деионизованной воде с pH 4, 10 мкл раствора наносили на участок (20 мм<sup>2</sup>) пленки с НК и сушили 1 ч.

Спектры электронного поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500, а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметрах СДЛ-2 и Fluorolog-3 (HORIBA, Япония). Оси возбуждения и регистрации располагались под углом 90°, угол между поверхностью образца и осью регистрации составлял 30°.

### Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что НК серебра, получаемые радиационным синтезом в слое темплатного полимера (ПАК), привитого к подложке, характеризуются интенсивной флуоресценцией в видимой области. Будучи локализованными в слое толщиной менее 200 нм, они дают яркое для невооруженного глаза желто-оранжевое свечение при экспонировании слабым УФ излучением (рис. 2).

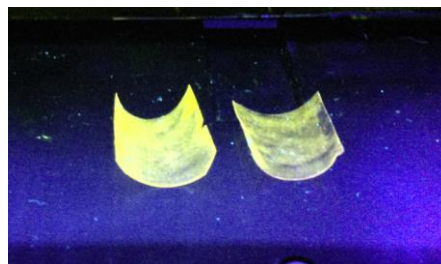


Рис. 2. Свечение НК серебра, синтезированных в поверхностно-привитой ПАК, в УФ свете

Fig. 2. Luminescence of silver NCs, synthesized in surface-grafted PAA, in UV light

На рис. 3 показаны спектры возбуждения флуоресценции с  $\lambda_{\text{ем}}=760$  нм, измеренные на пленке ПП с привитой ПАК до и после радиационного синтеза в ней НК серебра при времени синтеза 8 мин.

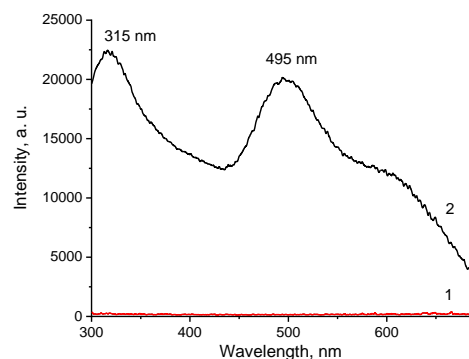


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции ( $\lambda_{\text{исп.}} = 760$  нм) пленки ПП с поверхностно-привитой ПАК до (1) и после синтеза в ней НК серебра (2)

Fig. 3. Excitation spectra ( $\lambda_{\text{ем}} = 760$  нм) of a PP film with surface-grafted PAA before (1) and after the synthesis of silver NCs (2)

Видно, что исходная пленка не флуоресцирует, тогда как образовавшиеся в результате синтеза НК серебра дают флуоресценцию в широком диапазоне длин волн возбуждения (300-650 нм) с макси-

мумами при 315 и 495 нм. Спектры флуоресценции, представленные ниже получены при длине волны возбуждения 485 нм.

На рис. 4 показаны спектры поглощения пленок ПП, модифицированных привитой ПАК до и после радиационного синтеза НК серебра при разных длительностях синтеза. Видно, что 2 мин облучения приводит к интенсивному поглощению в области 200–300 нм. В контуре поглощения видны слабые выступы, указывающие на наличие полос с максимумами около 250 и 225 нм. При увеличении времени облучения до 5 мин поглощение усиливается, сохраняя свою форму. Облучение в течение 12 мин приводит к ослаблению поглощения в данной области.

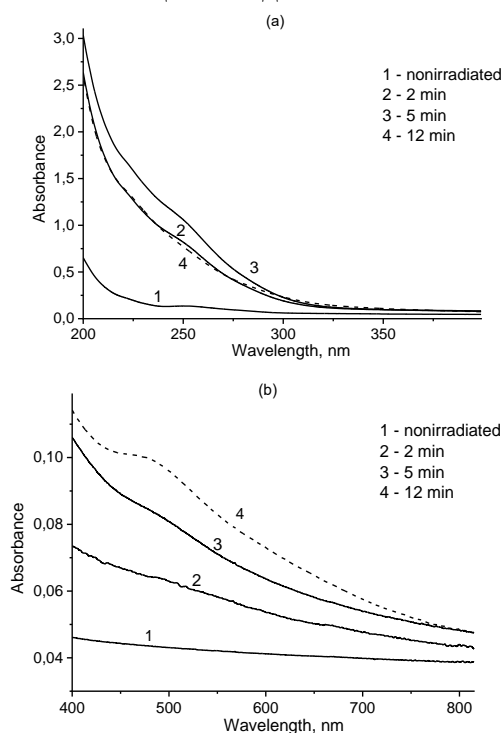


Рис. 4. Спектры поглощения в УФ (а) и видимой (б) областях, зарегистрированные на пленках ПП с поверхностно-привитой ПАК до и после синтеза в ней НК серебра при разных длительностях синтеза  
Fig. 4. Absorption spectra in UV (a) and VIS regions (b) of PP films modified with surface-grafted PAA, measured before and after synthesis of Ag NCs for different durations of the synthesis

Сильное поглощение в УФ области – характерная особенность НК серебра. Причем НК из менее 10 атомов дают дискретные полосы, а НК больших размеров – непрерывное поглощение, растущее с

уменьшением длины волны [4]. Поэтому изменения спектров можно объяснить тем, что в начале облучения образуются как малые, так и относительно большие кластеры серебра и их концентрация растет с ростом времени облучения до 5 мин. При более длительном облучении зарождение новых НК замедляется и в итоге прекращается, а уже образовавшиеся кластеры продолжают расти. В результате часть НК превращаются в плазмонные НЧ (> 2 нм), поглощающие не в УФ, а в видимой области. Это подтверждается спектром поглощения для 12 мин облучения. В нем четко видна полоса плазмонного резонанса НЧ серебра при 470–480 нм.

На рис. 5 показаны спектры флуоресценции НК серебра, синтезированных при длительностях УФ облучения от 1 до 12 мин. После облучения в течение 1 мин флуоресценция едва заметна, т.е. образование НК еще только начинается. Спектр флуоресценции после 3 мин облучения имеет вид широкой полосы с максимумом при 720–725 нм, на коротковолновом крыле которой имеется плечо при 600–625 нм. Присутствие нескольких полос объясняют наличием популяций НК, различающихся размером, при этом чем больше кластер, тем больше длина волны флуоресценции [4]. Синтез в течение 5 мин приводит к равномерному для всех длин волн, примерно двукратному увеличению интенсивности флуоресценции. Это означает, что в интервале от 3 до 5 мин происходит дальнейший рост количества НК, без заметного изменения их распределения по размерам. Увеличение времени облучения до 8 мин дает сильный рост флуоресценции в длинноволновой области со смещением максимума полосы до 745 нм, тогда как интенсивность плеча при 600–625 нм относительно основного максимума падает. Это означает, что зарождение новых НК замедляется, а рост их размеров продолжается. При увеличении времени синтеза до 10 и 12 мин интенсивность флуоресценции быстро падает, коротковолновое плечо исчезает, максимум сме-

щается еще больше в ближнюю ИК область, приближаясь к 815-820 нм. Это означает, что зарождение новых НК прекращается, а уже образовавшиеся кластеры продолжают свой рост, превращаясь в не флуоресцирующие НЧ.

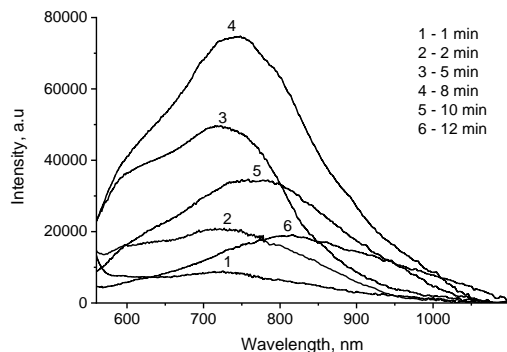


Рис. 5. Спектры флуоресценции НК серебра, полученных в привитой ПАК при разных длительностях синтеза

Fig. 5. Fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}}=485$  nm) of Ag NCs in grafted PAA at different duration of synthesis

На рис. 6 приведены спектры поглощения пленок ПП с разной толщиной слоя ПАК ( $d$ ), измеренные после радиационного синтеза в ней НК серебра в течение 8 мин. Видно, что в пленках возникает интенсивное поглощение в области 220-300 нм, усиливающееся с ростом  $d$ , оставаясь практически неизменным по форме. Как уже отмечалось, сильное поглощение в УФ области характерно для НК серебра, причем форма спектра зависит от размера НК. Поэтому можно сделать вывод, что при одинаковых условиях синтеза размеры образующихся НК серебра не зависят от  $d$ , а их количество на единице площади поверхности монотонно растет с ростом  $d$ .

Сделанный выше вывод подтверждается спектрами флуоресценции пленок на рис. 7. Интенсивность флуоресценции монотонно растет с ростом  $d$ , при этом положение максимума полосы практически не изменяется ( $765 \pm 10$  нм). Неизменность положения максимума означает, что изменение  $d$  не влияет на размеры синтезируемых НК. Рост интенсивности флуоресценции объясняется тем, что с увеличением  $d$  растет число карбоксильных групп ПАК на единице площади поверхности,

что приводит к большему количеству связанных ионов  $\text{Ag}^+$ , являющихся центрами зарождения и роста НК. В результате при одинаковых условиях синтеза в образцах с большей толщиной слоя ПАК образуется большее количество НК.

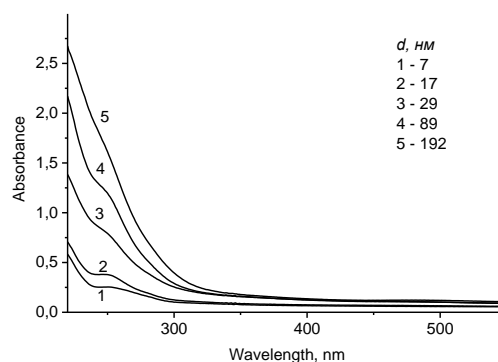


Рис. 6. Спектры поглощения пленок ПП модифицированных слоем привитой ПАК разной толщины ( $d$ ), измеренные до (1) и после синтеза НК (2-5)  
Fig. 6. Absorption spectra of PP films modified with a layer of grafted PAA of various thicknesses ( $d$ ) measured before (1) and after synthesis of Ag NCs (2-5)

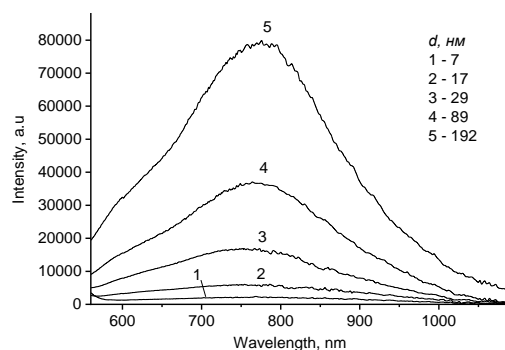


Рис. 7. Спектры флуоресценции НК Ag, полученных в слоях привитой ПАК разной толщины ( $d$ )  
Fig. 7. Fluorescence spectra of Ag NCs synthesized in layers of grafted PAA of various thicknesses ( $d$ )

На рис. 8 приведены спектры флуоресценции НК серебра до и после добавления на поверхность пленки растворов ионов  $\text{Hg}^{2+}$  с концентрациями  $10^{-5}$  и  $10^{-7}$  моль/л. Видно, что ионы ртути тушат флуоресценцию в ее максимуме на 45 и 25% соответственно. Из этой тенденции можно предположить, что предел обнаружения ионов ртути по тушению флуоресценции НК составляет  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  моль/л.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния на флуоресценцию НК

ионов различных тяжелых металлов с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л. Как видно из представленных данных, только добавление ионов  $\text{Hg}^{2+}$  приводит к тушению флуоресценции.

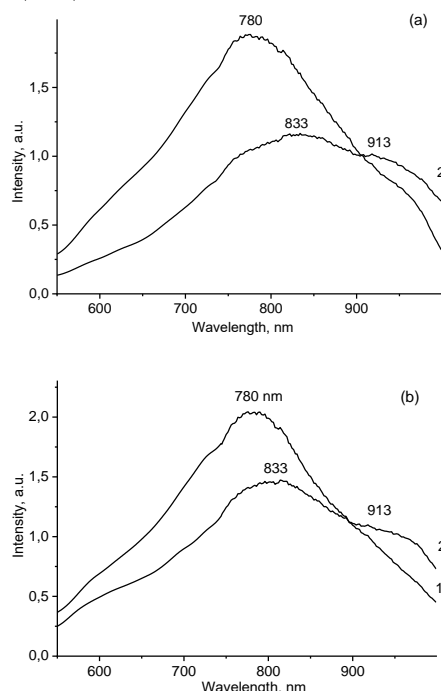


Рис. 8. Спектры флуоресценции НК серебра до (1) и после (2) нанесения на них раствора, содержащего ионы ртути (II) с концентрациями  $10^{-5}$  (а) и  $10^{-7}$  моль/л (b)

Fig. 8. Fluorescence spectra of silver NCs before (1) and after (2) exposure to a solution containing mercury (II) ions with concentrations of  $10^{-5}$  (a) and  $10^{-7}$  mol/L (b)

Табл. 1. Изменение интенсивности флуоресценции НК серебра после добавления растворов ионов тяжелых металлов ( $10^{-5}$  моль/л) относительно исходной интенсивности ( $I_{Me}/I$ )

Table 1. The change of fluorescence intensity of Ag NCs after adding solutions of heavy metal ions ( $10^{-5}$  mol/L) relative to the initial intensity ( $I_{Me}/I$ )

	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$I_{Me}/I_0$	1.02	0.99	1.01	0.55

Для применения на практике важно сохранение флуоресцентных свойств при хранении. В табл. 2 приведены соответствующие данные для образцов с  $d = 70$  и 200 нм. Видно, что через 80 дней флуоресценция образца с  $d = 70$  нм падает более чем в 2 раза, а образца с  $d = 200$  нм – практически не изменяется.

Табл. 2. Интенсивность флуоресценции ( $I_t$ ) НК Ag для разной толщины слоя ПАК ( $d$ ) при разных временах хранения ( $t$ ), нормированная на начальную интенсивность ( $I_0$ )

Table 2. Fluorescence intensity ( $I_t$ ) of Ag NCs at different storage times ( $t$ ) for different thicknesses of PAA layer ( $d$ ), normalized to the initial intensity ( $I_0$ )

$d$ (nm)	$t$ (days)		
	2	7	80
	$I_t / I_0$		
70	0.72	0.66	0.38
200	0.99	0.98	0.96

## Закключение

Методом фотовосстановления ионов серебра в привитой ПАК были получены и иммобилизованы НК серебра, дающие сильную видимую флуоресценцию, возбуждаемую в широком диапазоне длин волн. Установлена зависимость оптических свойств получаемых нанокластеров от времени синтеза и толщины слоя ПАК. Флуоресцентные свойства НК не уменьшаются при хранении свыше 3 месяцев

Благодаря селективному тушению флуоресценции НК ионами  $\text{Hg}^{2+}$  разработанные материалы являются высокочувствительными флуоросенсорами ртути с пределом детектирования  $10^{-8}$  моль/л.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф21-031).

## Библиографические ссылки/ References

- Zhang W., Song J., Liao W., Guan Y., Zhang Y., Zhu X. X. In situ generation of fluorescent silver nanoclusters in layer-by-layer assembled films. *J. Mater. Chem. C* 2013; 1(10): 2036-2043.
- Tretinnikov O. N., Gorbachev A. A., Pershukovich P. P. Synthesis of fluorescent silver nanoclusters immobilized on a plastic substrate using a surface-grafted polymer matrix-template. *J. Appl. Spectrosc.* 2016; 83(5): 864-867
- Tretinnikov O.N., Gorbachev A.A., Lutsenko E.V., Danilchik A.V., Shkrabatovskaya L.V., Prihodchenko L.K. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes. *Polymer Science, Ser. B.* 2016; 54(9): 427-433.
- Buceta D., Piñero Y., Vázquez-Vázquez C., Rivas J., López-Quintela M.A. Metallic clusters: theoretical background, properties and synthesis in microemulsions. *Catalysts* 2014; 4(4): 356-374.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ЖИДКОСИ

Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев, В.К. Гончаров  
*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических  
проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,  
gga68@rambler.ru, puzyrev@bsu.by*

Исследован процесс абляции серебра в воде мощными лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм и длительностью 20 нс. Определены зависимости эффективности абляции и распределения наночастиц серебра по размерам от плотности мощности лазерного излучения и от длительности синтеза. Установлено, что образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение по размерам, в котором можно выделить 3 фракции со средними размерами 5, 50 и более 100 нм. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени. Показано, что облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно сузить распределение частиц по размерам и повысить стабильность полученной суспензии.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра; лазерная абляция в жидкостях; плазмонный резонанс.

## INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON CHARACTERISTICS OF SILVER NANOPARTICLES OBTAINED BY LASER ABLATION OF METAL IN LIQUID

Grigory Gusakov, Michail Puzyrev, Victor Goncharov  
*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru, puzyrev@bsu.by*

The ablation of silver in water by high-power laser pulses of nanosecond duration is investigated. It is shown that the resulting silver nanoparticles (NPs) have a multimodal size distribution. A detailed analysis of the surface plasmon resonance (SPR) spectra of the obtained NPs makes it possible to isolate 3 fractions with an average size of 5, 50, and more than 100 nm. It is assumed that particles with a diameter of more than 100 nm are formed as a result of the removal of the liquid-droplet phase directly from the target surface due to the hydrodynamic mechanism. Particles with sizes of 5 and 50 nm are formed due to condensation at different stages of cooling of the vapor-plasma formation. The proportion of these fractions in the silver sol is determined by the effective laser power density on the target surface. It has been established that, at the laser power density of more than  $3.5 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup>, the ablation process is significantly affected by the screening of laser pulse by a vapor-plasma formation near the target surface. With an increase of the synthesis duration the processes of interaction of laser radiation with a liquid medium begin to affect due to an increase in the optical density of the resulting silver NPs sol. As a result, a decrease of the laser pulses energy occurs, leading to a decrease in the ablation efficiency. On the other hand, under the action of laser radiation, fragmentation of large NPs occurs, and the optical transparency of the sol in the near-IR range increases. The competitive course of these two processes leads to a stepwise dependency of the ablation rate on the duration of synthesis. It is shown that laser pulses irradiation of silver NPs sol after the end of the synthesis process can significantly narrow the particle size distribution and increase the stability of the resulting suspension.

**Keywords:** silver nanoparticles; laser ablation in liquids; plasmon resonance.

### Введение

Благодаря своим специфическим физическим и химическим свойствам наночастицы (НЧ) благородных металлов в настоящее время задействованы в различных технологических областях, таких как спектроскопия гигантского комбинацион-

ного рассеяния (ГКР), биологическое и медицинское зондирование, создание систем адресной доставки лекарств, антибактериальных препаратов катализ, электроники и плазмоники [1-4]. И перечень этих областей постоянно расширяются. Все это обуславливает интерес к совер-



шенствованию методов синтеза металлических НЧ.

В последние годы лазерный абляционный синтез в жидкостях стал надежной альтернативой традиционным методам химического восстановления для получения НЧ благородных металлов [3, 4]. Основное достоинство этого метода – его стерильность. При лазерном синтезе не требуется использования стабилизирующих молекул или других химикатов. Полученные таким образом НЧ представляют интерес для тех приложений, где требуются высокая чистота материала. Тем не менее, не смотря на довольно большое количество публикаций, посвященных исследованию лазерный абляционный синтез НЧ металлов в жидкостях, механизм абляции до сих пор полностью не изучен. Нет четкой связи между размерами синтезируемых наночастиц и параметрами лазерного излучения [2, 4], что затрудняет получение металлических наноструктур с заданными характеристиками. Целью настоящей работы является исследование влияния параметров лазерного абляционного синтеза в жидкости на эффективность образования и распределение по размерам наночастиц серебра.

### Результаты и их обсуждение

Для формирования коллоидных растворов наночастиц серебра применялся Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  нм) лазер, генерирующий импульсы длительностью 20 нс со средней энергией 230 мДж. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. В качестве мишени выступала массивная пластина из серебра 999 пробы, которая располагалась внутри стеклянной кюветы объемом 20 мл, заполненной деионизованной водой. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

Толщина слоя жидкости перед мишенью составляла 15 мм. Плотность мощности лазерного излучения (ЛИ) на поверхности мишени изменялась в диапазоне  $(2.6-5.5) \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> путем изменения фокусировки лазерного пучка. При этом

диаметр лазерного пятна изменялся в диапазоне от 2.4 до 1.6 мм. Время синтеза варьировалось от 0.5 до 15 мин.

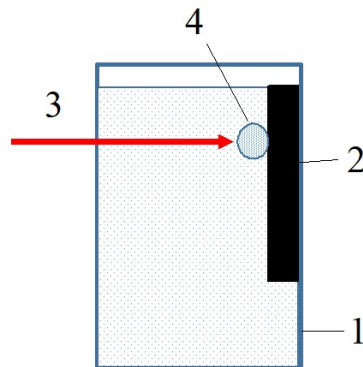


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц серебра: 1 – кювета с водой; 2 – серебряная мишень; 3 – лазерный луч; 4 – плазменный факел

Fig. 1. Scheme of silver nanoparticles synthesis: 1 – cuvette with water; 2 – silver target; 3 – laser beam; 4 – plasma plum

В качестве основного метода исследования полученных НЧ была использована абсорбционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 2 мм. Реальные контуры полосы ППР сравнивались с модельными спектральными зависимостями фактора эффективности экстинкции, построенными согласно теории Ми с использованием программы MiePlot4618.

На рис. 2 приведены спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при различных плотностях мощности ЛИ. Длительность синтеза во всех экспериментах составляла 30 с. Видно, что увеличение плотности мощности приводит к немонотонным изменениям как интенсивности, так и формы полосы ППР.

Из рисунка 3а следует, что полученные спектры могут быть аппроксимированы пятью функциями Гаусса с максимумами 357, 398, 440, ~500 и ~620 нм. Согласно расчетам по теории Ми полоса 398 нм соответствует НЧ серебра со средним диаметром 5 нм. Полоса 440 нм связана с частицами диаметром 50 нм, а полоса 500 нм – с частицами диаметром ~110 нм.

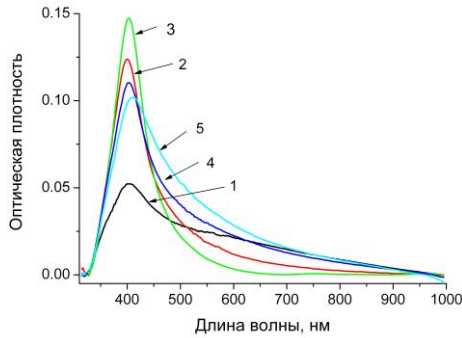
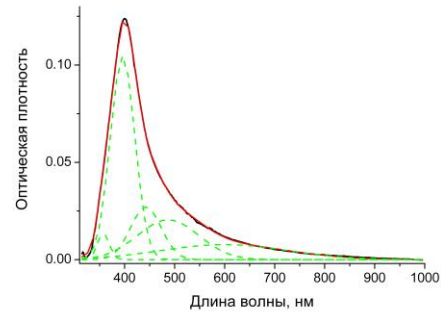


Рис. 2. Спектры полосы ППП наночастиц серебра, синтезированных при различной плотности мощности ЛИ: (1) –  $2.6 \cdot 10^8$ ; (2) –  $3.0 \cdot 10^8$ ; (3) –  $3.3 \cdot 10^8$ ; (4) –  $3.7 \cdot 10^8$ ; (5) –  $5.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>

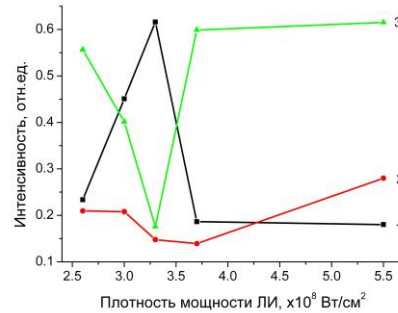
Fig. 2. Spectra of the SPR band of silver nanoparticles synthesized at different laser power densities: (1) –  $2.6 \cdot 10^8$ ; (2) –  $3.0 \cdot 10^8$ ; (3) –  $3.3 \cdot 10^8$ ; (4) –  $3.7 \cdot 10^8$ ; (5) –  $5.5 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup>

Полоса с максимумом 620 нм, по-видимому, соответствует крупным агрегатам частиц. На рисунке 3б зависимость относительной интенсивности этих полос от плотности мощности ЛИ. Видно, что при плотности мощности  $2.6 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> в спектре доминируют полосы, принадлежащие частицам с размером более 100 нм. С ростом плотности мощности вплоть до  $3.3 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> доля крупных частиц уменьшается, и наблюдается резкое увеличение количества частиц с размером 5 нм. Дальнейшее увеличение плотности мощности ЛИ снова приводит к росту количества крупных частиц в золе.

Наблюдаемая картина хорошо согласуется с имеющимися данными по лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха [5, 6]. При низкой плотности мощности ЛИ, когда эффективность плазмообразования невелика, эрозия металлической мишени под воздействием лазерного импульса происходит преимущественно за счет гидродинамического механизма. При этом происходит вынос жидко-капельной фазы непосредственно с поверхности мишени. Эти капли образуют НЧ размером более 100 нм. С ростом плотности мощности ЛИ увеличивается доля паро-плазменной фазы, и основную роль начинают играть процессы конденсации, приводящие к образованию частиц



а(а)



б(б)

Рис. 3. (а) Пример разложения экспериментального спектра с помощью 5 функций Гаусса; (б) Зависимость относительной интенсивности отдельных компонент спектра от плотности мощности ЛИ: (1) – полоса 398 нм; (2) – полоса 440 нм; (3) – сумма полос 500 и 620 нм

Fig. 3. (a) An example of the expansion of the experimental spectrum using 5 Gaussian functions; (b) Dependence of the relative intensity of individual components of the spectrum on the laser power density: (1) - 398 nm band; (2) - 440 nm band; (3) - the sum of the 500 and 620 nm bands

меньшего размера. Однако при достаточно высокой плотности паро-плазменного образования вблизи поверхности мишени, оно может экранировать часть лазерного импульса, что приводит к снижению эффективности лазерного воздействия. В нашем случае критическая плотность мощности, выше которой начинается экранирование поверхности мишени, составляет  $\sim 3.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Интересно отметить, что распределение НЧ, образующихся при конденсации из пара, бимодально. Присутствуют фракции со средними размерами 5 и 50 нм. По данным [5, 6] образование НЧ с размером 50 нм характерно при лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха при нормальных условиях. При этом частицы с

размером менее 20 нм не регистрируются. Плотность вещества в плазменном факеле в случае лазерной абляции в жидкости существенно выше, чем для абляции в воздухе. Поэтому при резком остывании плазмы вероятно образование мелких частиц. Однако после остывания плазменного факела давление в нем падает, и условия конденсации могут приближаться к случаю абляции на воздухе. Таким образом, можно предположить, что частицы со средним диаметром 5 нм образуются при быстрой «закалке» переднего фронта плазменного факела, а частицы размером 50 нм – при относительно медленной релаксации образовавшегося на месте плазменного факела кавитационного пузыря.

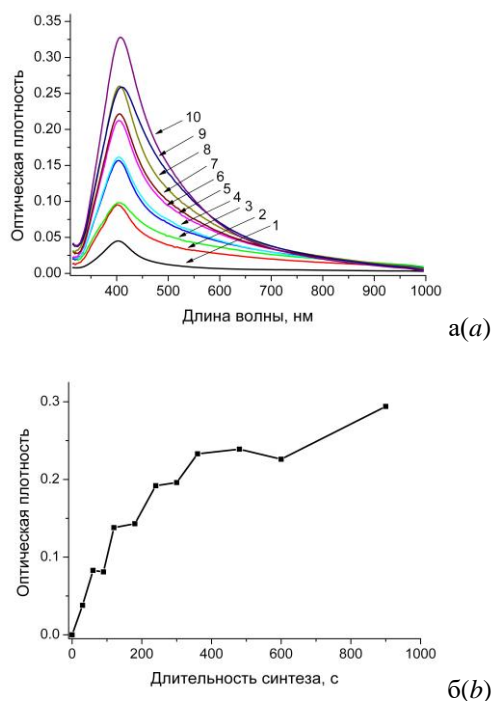


Рис. 4. (а) Спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности ЛЛ  $3.3 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> в течение: (1) – 30 с; (2) – 60 с; (3) – 90 с; (4) – 120 с; (5) – 180 с; (6) – 240 с; (7) – 300 с; (8) – 360 с; (9) – 600 с; (10) – 900 с

(б) Зависимость интенсивности полосы ППР от длительности синтеза

Fig. 4. (a) Spectra of the SPR band of silver NPs synthesized at an laser power density of  $3.3 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup> during: (1) - 30 s; (2) - 60 s; (3) - 90 s; (4) - 120 s; (5) - 180 s; (6) - 240 s; (7) - 300 s; (8) - 360 s; (9) - 600 s; (10) - 900 s

(b) Dependence of the SPR band intensity on the synthesis duration

На рис. 4 показаны изменения оптических характеристик золя НЧ серебра с течением времени синтеза. С учетом описанных выше результатов, синтез проводился при плотности мощности  $3.3 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, для которой эффект экранирования ЛИ плазменным факелом минимален. Видно, что скорость образования НЧ замедляется с ростом длительности синтеза. При этом зависимость имеет выраженный ступенчатый характер. Видно, что в интервалах времени 60-90 с, 120-180 с, 240-300 с и 360-600 с синтез практически останавливается, а затем вновь начинается рост концентрации НЧ в золе. Более детальный анализ спектров (например, кривые 2 и 3 на рис. 4а) позволяет сделать вывод о том, что с ростом оптической плотности золя начинается экранирование лазерного излучения за счет поглощения/рассеяния на НЧ. Основную роль играют крупные частицы с размером более 100 нм, край полосы ППР которых затрагивает ближний ИК-диапазон. При снижении эффективной плотности мощности на поверхности мишени вероятность образования крупных частиц растет, что приводит к дальнейшему торможению процесса синтеза. С другой стороны, под воздействием лазерного излучения происходит фрагментация крупных наночастиц, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК диапазоне увеличивается (например, кривые 3 и 4 на рис. 4а). Конкурентное протекание этих двух процессов и приводит к ступенчатой зависимости скорости абляции от длительности синтеза.

Для проверки этого предположения нами был поставлен эксперимент, в котором проводилось дополнительное лазерное облучение золя НЧ серебра после окончания синтеза. При этом полностью сохранялась конфигурация оборудования, используемая при синтезе. Только из кюветы извлекалась серебряная мишень. Результаты эксперимента приведены на рис. 5 (спектры 1 и 2). Видно, что в результате облучения интенсивность поглощения в длинноволновом крыле спектра заметно

уменьшается, и происходит рост поглощения в полосе 400 нм. Это свидетельствует о дроблении НЧ серебра под воздействием ЛИ. Облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно повысить стабильность полученной суспензии (рис. 5, спектры 3 и 4).

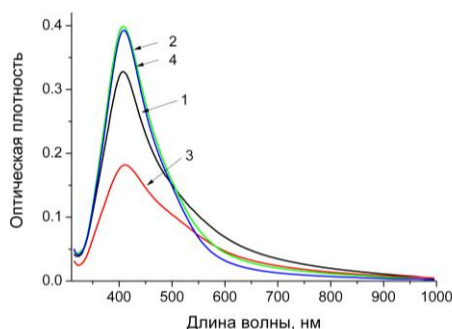


Рис. 5. Спектры полосы ППП НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности ЛИ  $3.3 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> в течении 15 мин: (1) – исходная суспензия; (2) – суспензия после дополнительного лазерного облучения в течении 30 мин; (3) и (4) – эти же суспензии после 2 недель хранения

Fig. 5. Spectra of the SPR band of silver NPs synthesized at laser power density of  $3.3 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup> for 15 min: (1) - initial suspension; (2) - suspension after additional laser irradiation for 30 min; (3) and (4) - the same suspensions after 2 weeks of storage

## Закключение

Лазерная абляция в жидкостях является эффективным методом синтеза наночастиц серебра. Однако образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение по размерам. Доля различных фракций в золе серебра определяется эф-

фективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени. Облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно сузить распределение частиц по размерам и повысить стабильность полученной суспензии.

## Библиографические ссылки/ References

1. Rao S.V., Podagatlapalli G.K., Hamad S. Ultrafast Laser Ablation in Liquids for Nanomaterials and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2014; 14(2): 1364-1388.
2. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2019; 10: 1016-1023.
3. Naddeo J.J., Ratti M., O'Malley S.M., Griepenburg J.C., Bubb D.M., Klein E.A. Antibacterial Properties of Nanoparticles: A Comparative Review of Chemically Synthesized and Laser-Generated Particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine* 2015; 7: 1044-1057.
4. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009; 11, 3805-3821.
5. Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Makarov V.V., Shchegrikovich D.V. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 2013; 86(4): 798-804.
6. Kozadaev K.V. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics* 2016; 46(1): 16-22.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

А.С. Ильин<sup>1)</sup>, А.Г. Иванова<sup>1)</sup>, К.Е. Козловская<sup>2)</sup>, М.Н. Мартышов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Физический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия,  
as.ilin@physics.msu.ru, alenagidiamond@mail.ru, mmartyshov@mail.ru

<sup>2)</sup>Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, 119991 Москва, Россия, kke-97@mail.ru

В работе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства сложных оксидов цинка и кобальта  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  со структурой шпинели с различным процентным содержанием атомов цинка. Оксиды были получены методом химического осаждения оксалатов с последующим термическим разложением. Методами рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота определено содержание атомов цинка в образцах и структурные параметры образцов. Обнаружено значительное увеличение проводимости при введении атомов цинка в структуру  $Co_3O_4$ . Установлено, что введение атомов цинка изменяет энергию активации температурных зависимостей проводимости. Энергия активации при этом не зависит от концентрации введенных атомов Zn. Кроме того, добавление атомов цинка снижает фоточувствительность образцов  $Co_3O_4$ . На основании полученных результатов был сделан вывод, что при введении атомов Zn в запрещенной зоне  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  создается акцепторный уровень, положение которого не изменяется при увеличении доли Zn.

**Ключевые слова:** оксид кобальта; структура шпинели; оксид цинка; проводимость; фотопроводимость.

## ELECTRIC AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF COMPLEX ZINC AND COBALT OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

Alexander Ilin<sup>1)</sup>, Alena Ivanova<sup>1)</sup>, Ksenia Kozlovskaya<sup>2)</sup>, Mikhail Martyshov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,  
1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,  
as.ilin@physics.msu.ru, alenagidiamond@mail.ru, mmartyshov@mail.ru

<sup>2)</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,  
1/3 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, kke-97@mail.ru

The electrical and photoelectric properties of complex zinc and cobalt oxides  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  with a spinel structure with different percentages of zinc atoms were studied. The samples were obtained by chemical deposition of oxalates followed by thermal decomposition. The content of zinc atoms in the samples and the structural parameters of the samples were determined by X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, and low-temperature nitrogen adsorption. A significant increase in the conductivity was found when zinc atoms were introduced into  $Co_3O_4$ . It is established that the introduction of zinc atoms changes the activation energy of the temperature dependences of the conductivity. The activation energy does not depend on the concentration of the introduced Zn atoms. The photosensitivity of  $Co_3O_4$  samples reduces with addition of zinc atoms. Based on the obtained results, it was concluded that the introduction of Zn atoms in the  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  creates an acceptor level in the band gap, the position of which does not change with an increase in the proportion of Zn.

**Keywords:** cobalt oxide; zinc oxide; spinel structure; conductivity; photoconductivity.

### Введение

Одной из главных проблем экологии в современном мире является загрязнение окружающего воздуха. В связи с этим необходим постоянный мониторинг состава воздуха и концентрации в нем вредных

веществ. В настоящее время актуальной задачей является разработка новых типов газовых сенсоров, способных определять загрязняющие вещества даже в незначительных концентрациях. Наноструктуры на основе оксида кобальта можно рас-



смаатривать как перспективный материал для использования в качестве чувствительного слоя сенсоров [1]. Благодаря большой удельной площади поверхности этот материал обладают высокой чувствительностью к окружающим газам. Также он является полупроводником р-типа, что делает его менее чувствительным к влажности по сравнению с многими другими оксидами металлов, используемыми в сенсорах. Однако практическое применение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  осложняется довольно низкой концентрацией свободных носителей заряда и их подвижностью. Создание сложных оксидов, в которых часть атомов кобальта замещается атомами другого металла (Zn, Ni, Cu и т.д.), может значительно увеличить проводимость материала [2-4]. Внедрение ионов Zn в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , кроме того, улучшает каталитические свойства  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [3-4]. Оптимальные условия получения данного материала для его использования в различных практических приложениях, в том числе для создания высокочувствительных и стабильных газовых сенсоров, можно определить только после детальных исследований электрических и фотоэлектрических свойств.

В данной работе проводились исследования электрических и фотоэлектрических свойств образцов  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , перспективных для использования в газовых сенсорах.

### Результаты и их обсуждение

Синтез образцов  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  проводился методом химического осаждения оксалатов с последующим термическим разложением. В качестве осадителя использовали раствор оксалата аммония, полученный добавлением 25% водного раствора  $\text{NH}_3$  к 0.375 М раствору  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Соосаждение оксалатов кобальта и цинка проводили из смеси 1 М растворов нитратов кобальта и цинка, взятых в соответствующих мольных соотношениях. Полученный розовый осадок многократно промывали деионизованной водой, а затем высушивали при температуре 110°C.

Полученные сложные оксиды кобальта и цинка наносились на стеклянную подложку в виде пленки, сверху напылялись золотые контакты

Методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота были получены данные о процентном содержании атомов цинка в образцах, среднем размере нанокристаллов и площади удельной поверхности материала (таблица 1). Площадь удельной поверхности для образцов была примерно одинакова и составляла 50 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 1. Процентное содержание атомов Zn ( $\omega_{\text{Zn}}$ ) и средний размер нанокристаллов ( $d_{\text{XRD}}$ ) в образцах  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Table 1. Percentage of Zn ( $\omega_{\text{Zn}}$ ) atoms and average size of nanocrystals ( $d_{\text{XRD}}$ ) in samples  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

x	$\omega_{\text{Zn}}$ (%)	$d_{\text{XRD}}$ (nm)
0	0.0±0.0	11±1
0.2	8.0±0.4	10±1
0.6	23.0±1.0	9±1
1	39.0±2.0	9±1

Во всем исследованном диапазоне температур проводимость чистого оксида кобальта значительно ниже проводимости образцов сложных оксидов  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (рис. 1). Введение атомов цинка в структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приводит к значительному увеличению проводимости (до 5 порядков при комнатной температуре). Температурные зависимости проводимости в диапазоне температур 180-380 К имеют активационный характер (рис. 1). Энергия активации для чистого оксида кобальта составила (0.80±0.03) эВ. Это значение соответствует половине ширины запрещенной зоны чистого оксида кобальта (по разным данным от 1.5 до 1.8 эВ), что свидетельствует о низкой концентрации примесей в образцах  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При введении атомов цинка в структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  энергия активации снижается до значения (0.40±0.03) эВ и остается постоянной при изменении концентрации Zn в  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .



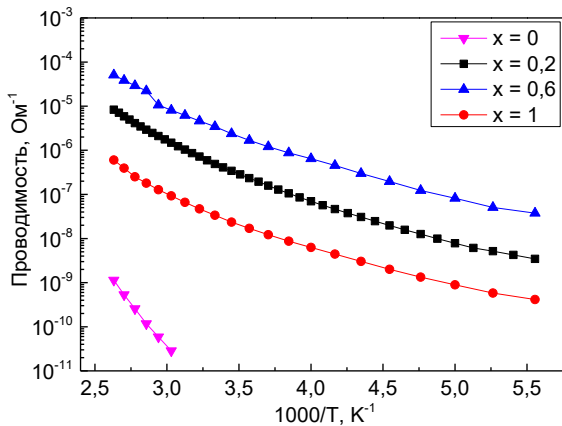


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  для разных  $x$   
Fig. 1. Temperature dependences of conductivity of  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  for different  $x$

Увеличение проводимости с добавлением атомов цинка в  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  может быть связано с образованием акцепторного уровня в запрещенной зоне материала. При введении цинка спиновое состояние некоторых атомов кобальта в степени окисления +3 изменяется. Эти катионы перемещаются из октаэдрических в тетраэдрические позиции кристаллической структуры шпинели. Появление  $Co^{3+}$  в тетраэдрических позициях определяет возникновение акцепторного уровня [5]. Изменение энергии активации при введении атомов цинка в чистый оксид кобальта подтверждает появление этого акцепторного уровня. Далее при увеличении доли цинка в  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  энергия активации не изменяется, что говорит о том, что положение акцепторного уровня в  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  не смещается.

Как видно из рис. 1, зависимость проводимости  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  от параметра  $x$  является немонотонной. Максимальная проводимость наблюдается для образца с  $x=0.6$ . При дальнейшем увеличении концентрации Zn в образцах проводимость падает. Немонотонная зависимость проводимости от количества введенных в кристаллическую решетку атомов цинка может быть связана с изменением структуры шпинели, которое может происходить в сложных оксидах металлов при изменении соотношения катионов в структуре [2].

Также уменьшение проводимости может быть связано с образованием донорных уровней в запрещенной зоне материала при повышении количества введенных атомов Zn. Как показывают теоретические расчеты [5], в зонной структуре  $ZnCo_2O_4$  возможно одновременное формирование как донорных, так и акцепторных примесей. Образование донорных уровней приводит к тому, что часть акцепторных примесей оказываются скомпенсированными, что в свою очередь приводит к уменьшению проводимости.

На рис. 2 представлены зависимости темновой проводимости и фотопроводимости (а), а также фоточувствительности (б) образцов  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  к свету с длиной волны 385 нм от параметра  $x$ . Фотопроводимость определялась как разность между проводимостью при освещении и темновой проводимостью. Фоточувствительность рассчитывалась как отношение фотопроводимости к темновой проводимости образцов.

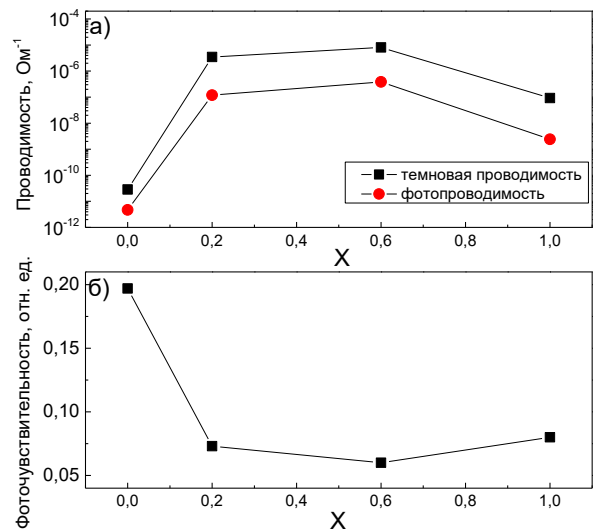


Рис. 2. Темновая проводимость и фотопроводимость (а) и фоточувствительность (б)  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  с разными значениями  $x$   
Fig. 2. Dark conductivity and photoconductivity (a) and photosensitivity (b) of  $Zn_xCo_{3-x}O_4$

Зависимость для фотопроводимости повторяет аналогичную зависимость для темновой проводимости (рис. 2а). Это свидетельствует о том, что механизм переноса неравновесных носителей заряда,

возникающих при освещении, остается таким же, как и для равновесного случая.

Также можно отметить, что фоточувствительность образцов немного падает при введении в структуру атомов цинка и практически не зависит от их концентрации. Более высокая фоточувствительность образца чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в данном случае объясняется изначально низким значением проводимости образца до освещения. Кроме того, возможно, что спад фоточувствительности при введении атомов цинка объясняется ускоренной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через акцепторный уровень.

### Заключение

В работе показано, что введение атомов цинка в структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приводит к значительному увеличению проводимости (до 5 порядков при комнатной температуре). Увеличение проводимости может быть связано с образованием акцепторного уровня в запрещенной зоне материала в результате замещения ионов кобальта ионами цинка. Создание акцепторного уровня в образцах подтверждается уменьшением энергии активации температурной зависимости проводимости.

Кроме того, при введении атомов цинка в структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  падает фоточувствительность, что может объясняться рекомбинацией через акцепторный уровень.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-32-70038.

### Библиографические ссылки / References

1. Vladimirova S., Krivetskiy V., Rummyantseva M., Gaskov A., Mordvinova N., Lebedev O. et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as p-type material for CO sensing in humid air. *Sensors* 2017; 17: 2216-1–2216-13.
2. Vladimirova S.A., Prihodko K.Ya., Rummyantseva M.N., Konstantinova E.A., Chizhov A.S., Khmelevsky N.O. et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2020; 828: 154420.
3. Siru C., Ming X., Yanqiang L., Ying P., Liangkui Z., Daliang Z. et al. Porous  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2015; 2: 177.
4. Han Sh., Liu S., Wang R., Liu X., Bai L., He Zh. One-Step Electrodeposition of Nanocrystalline  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  Films with High Activity and Stability for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *CS Appl. Mater. Interfaces* 2017; 9(20): 17186-17194.
5. Paudel T.R., Zakutayev A., Lany S., d'Avezac M., Zunger A. Doping rules and doping prototypes in  $\text{A}_2\text{BO}_4$  spinel oxides. *Adv. Funct. Mater.* 2011; 21: 4493-4501.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АМg2 и М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

М.Н. Коваленко<sup>1)</sup>, Н.А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Л.В. Маркова<sup>2)</sup>, Л.С. Рутковская<sup>1)</sup>, А.П. Зажогин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт порошковой металлургии, ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь,  
kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, iscentr@tut.by, zajogin\_an@mail.ru

Исследована возможность формирования прекурсоров для получения алюминатов меди, допированных магнием, при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую и медную мишени в атмосфере воздуха. Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксидов меди и магния, Al при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АМg2 и меди марки М2, толщиной 0.8 мм, склеенных между собой и помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что при последовательном воздействии серий сдвоенных лазерных на мишень из сплава АМg2, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия, магния и меди в лазерном факеле, по сравнению с воздействием одиночными лазерными импульсами. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной лазерной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями одиночных и сдвоенных лазерных импульсов. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ .

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; субоксиды AlO; оксиды меди; оксиды магния; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия; многозарядные ионы; сдвоенные лазерные импульсы.

## STUDIES OF THE PROCESSES OF PRECURSOR FORMATION FOR THE PRODUCTION OF $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ NANOCERAMICS UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON AMg2 and M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

M.N. Kovalenko<sup>1)</sup>, N.A. Alekseenko<sup>2)</sup>, L.V. Markova<sup>2)</sup>, L.S. Rutkovskaia<sup>1)</sup>, A.P. Zajogin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup>Institute of Powder Metallurgy, 41 Platonova Str., 220005 Minsk, Belarus

The possibility of forming precursors for the production of magnesium-doped copper aluminates under the action of a series of double laser pulses on an aluminum and copper target in an air atmosphere is investigated. A study of the formation of mixed nanopowders of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , copper and magnesium oxides, and Al under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target consisting of plates of aluminum grade AMg2 and copper grade M2, 0.8 mm thick, glued together and placed in a closed rectangular glass cuvette. It is established that the successive exposure of a series of double laser beams to a target made of AMg2 alloy, and then to a target made of copper, leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, ions and atoms of aluminum, magnesium and copper in the laser torch, compared with the exposure to single laser pulses. To better understand the hidden mechanisms of this dependence, we study the processes occurring both on the surface and in the near-surface laser plasma inside the resulting microchannel when the target is broken by a series of single and double laser pulses. The possibility of obtaining precursors for the production of nanoceramics of the  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  type is shown.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; AlO suboxides; copper oxides; magnesium oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

## Введение

Оксидные полупроводники р-типа обычно характеризуются локализованными кислородными 2р-орбиталями с большой электроотрицательностью, самокомпенсацией из кислородных вакансий и включением водорода в качестве непреднамеренного донора. Аллюминат меди  $\text{CuAlO}_2$  является полупроводником, прозрачным для видимого света.  $\text{CuAlO}_2$  имеет широкую полосу пропускания  $\sim 3,5$  эВ. Поэтому такая структура привлекла к себе значительное внимание после первого изготовления в 1997 году [1].

В настоящее время большое внимание исследователей обращено на твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии (ТТПЭ), которые имеют целый ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами. В последнее время интерес к разработкам ТТПЭ заметно возрос и это связано в значительной степени с получением термоэлектрических материалов с наноразмерными элементами структуры и их синтезом с использованием методов нанотехнологий.

В этой связи особый интерес вызвало обнаружение эффективных термоэлектрических свойств у полупроводникового соединения аллюмината меди ( $\text{CuAlO}_2$ ), относящегося к группе прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью дырочного типа (р-ППО). На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического состава, легирования, микро и наноструктуры – на термоэлектрические характеристики остаются неясными.

Нелегированный  $\text{CuAlO}_2$  обладает р-типом проводимости. В то же время прозрачные полупроводники р-типа значительно менее изучены, что в значительной степени обусловлено трудностью их синтеза. В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению аллюмината меди [2] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики

синтеза аллюмината меди и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов или вакантных позиций в зонную структуру будут введены примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается. Исследования показали, что в результате допирования  $\text{CuAlO}_2$  двухвалентными катионами  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , дырочная проводимость материала повышается [2].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов аллюминевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu, Mg и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использования в технологиях получения нанокерамик типа  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ . Образование кластеров  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO, оксидов Cu и Mg.

## Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регули-

ровки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения.

Динамика процессов образования ионов Al, Cu, радикалов AlO и атомов Mg исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АМг2 (Mg 1.8-2.6 %) и меди М2 от энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами.

Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, Mg, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

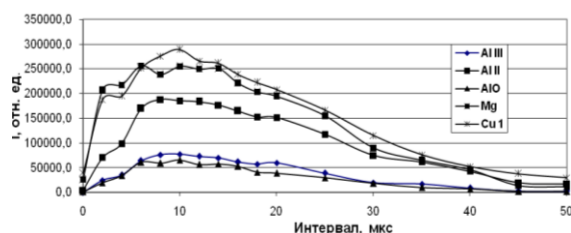


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu 1 (510.554 нм), Mg (518.362 нм), ионов Al III (452.918 нм), Al II (466.305 нм) и полос AlO (484.5 нм) в спектрах от интервала между импульсами  
Fig. 1. Dependences of the intensity of lines of atoms Cu 1 (510.554 nm), Mg (518.362 nm), ions of Al III (452.918 nm), Al II (466.305 nm) and bands AlO (484.5 nm) in the spectra on the interval between pulses

Как видно из анализа графиков при интервале 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервалах 6-15 мкс. В связи с установленным фактом дальнейшие исследования проводилось с интервалом между импульсами 10 мкс.

На рис. 2 приведены результаты полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень (Al, Mg+Cu) при энергии импульсов 52 мДж. Количество импульсов 170. Толщина пластинок 0.4 мм.

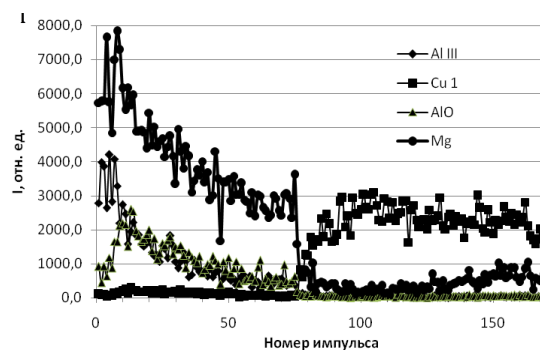


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO в спектрах от количества импульсов  
Fig. 2. Dependence of the intensity of lines of Cu atoms, Al ions and AlO bands in the spectra on the number of pulses

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

давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

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

$$h = V_{\text{и}} \cdot \tau = q \tau / L_{\text{и}}$$

где  $V_{\text{и}}$  – скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ),  $L_{\text{и}}$  – удельная теплота испарения вещества (Дж/см<sup>3</sup>),  $q$  – плотность мощности. Расчеты для алюминия и меди дают значения порядка  $8 \cdot 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>, а магния –  $4 \cdot 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>. В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности в этом случае достигает  $(2-3)T_{\text{кип}}$ . Как следует из приведенного выражения, при постоянстве  $h$ , время воздействия импульса  $\tau$  на поверхность будет пропорционально уменьшаться с увеличением  $q$ .

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

Как правило, микроканалы имеют конусообразную (иногда цилиндрическую) форму и проявляют свойства волновода. Это отражается, например, в увеличении интенсивности линий ионов и температуры лазерной плазмы мишени, увеличении концентрации электронов плазмы воздуха в канале в 3-5 раз по сравнению с режимом облучения поверхности мишени.

После окончания воздействия лазерного импульса, для плазмы характерно гидродинамическое расширение, в результате чего над мишенью образуется облако, которое может содержать микро- и наночастицы мишени (кластеры). Наличие кла-

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

При увеличении глубины кратера, формируемым при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, количество сгенерированных нанокластеров будет увеличиваться. Кроме этого, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. В случае формирования глубокого микроканала внутри мишени, взвесь аблированных микро- и наночастиц, может накапливаться внутри этого канала.

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

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температу-



ра этой области резко падает. Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до оксидов  $\text{AlO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ . Ниже 3000 К степень диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет менее 1 %. Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для  $\text{AlO}$  температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К. То есть область лазерной плазмы, где температура порядка 4400 - 5500 К, будет наиболее оптимальной для образования субоксидов  $\text{AlO}$ , а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов с воздухом на выходе из микросопла нанокнопель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Зависимость изменения интенсивности полосы  $\text{AlO}$  и температуры от количества импульсов (глубины микроканала) в области образования субоксидов  $\text{AlO}$  приведена на рис. 3.

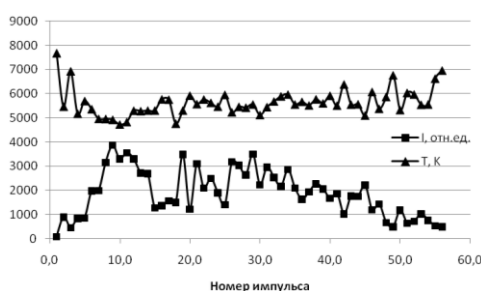


Рис. 3. Зависимость изменения интенсивности полосы  $\text{AlO}$  и температуры от количества импульсов  
Fig. 3. Dependence of the change in the intensity of the  $\text{AlO}$  band and temperature on the number of pulses

## Заклучение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и во-вторых, увеличение вероятности низкочастотного оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования продуктов-прекурсоров поскольку взаимодействие его с плазменным пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанокерамик как из чистых алюминатов меди  $\text{CuAlO}_2$ , так и допированных различными примесными катионами.

## Библиографические ссылки/ References

1. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ . *Nature*. 1997; 389: 939-942.
2. Park, K., Ko, K. Y., Seong, J. K., & Nahm, S. (2007). Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15): 3735-3738.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 и М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

М.Н. Коваленко<sup>1)</sup>, Н.А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Л.В. Маркова<sup>2)</sup>, Л.С. Рутковская<sup>1)</sup>, А.П. Зажогин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт порошковой металлургии, ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь,  
kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, iscentr@tut.by, zajogin\_an@mail.ru

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения нанокерамик типа  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и междимпульсным интервалом 10 мкс на мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АД1 и меди марки М2, толщиной 0.4 мм, склеенных между собой и помещенных в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что при последовательном воздействии серий сдвоенных лазерных на мишень из алюминия, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия и меди в лазерном факеле, по сравнению с воздействием одиночными лазерными импульсами. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной лазерной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями одиночных и сдвоенных лазерных импульсов. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; субоксиды AlO; оксиды меди, алюминаты меди; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

## STUDIES OF THE PROCESSES OF PRECURSOR FORMATION FOR THE PRODUCTION OF $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ NANOCERAMICS AT THE EFFECT OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

M.N. Kovalenko<sup>1)</sup>, N.A. Alekseenko<sup>2)</sup>, L.V. Markova<sup>2)</sup>, L.S. Rutkovskaia<sup>1)</sup>, A.P. Zajogin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup>Institute of Powder Metallurgy, 41 Platonova Str., 220005 Minsk, Belarus

A study of the formation of mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, and precursors for the production of  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nanoceramics under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a target consisting of plates of aluminum grade AD1 and copper grade M2, 0.4 mm thick, glued together and placed in a closed rectangular glass cuvette. It is found that the successive exposure of a series of double laser beams to an aluminum target and then to a copper target leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, aluminum and copper ions and atoms in the laser torch, compared with the exposure to single laser pulses. To better understand the hidden mechanisms of this dependence, we study the processes occurring both on the surface and in the near-surface laser plasma inside the resulting microchannel when the target is broken by a series of single and double laser pulses. The possibility of obtaining precursors for the production of nanoceramics such as  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  is shown.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; AlO suboxides; copper oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

### Введение

Семейство оксидов шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (A – двухвалентный катион, такой как Cu, Co; B – трехвалентный катион, например, Al, Fe) известно своими уникальными

физическими свойствами, которые привлекали значительное внимание на протяжении многих лет. Некоторые из этих шпинелей имеют довольно необычные искажения кристаллической структура,

которая может сопровождаться сильной модификацией их магнитных свойства и даже открытие спина [1].

Известно, что спин-орбитальное взаимодействие (которое возникает за счет электромагнитного взаимодействия спина электрона с магнитным моментом, вызванным вращением электрона вокруг ядра) существенно для 4d и 5d систем, основу которых составляют элементы пятой и шестой групп в периодической таблице Менделеева — от иттрия до кадмия и от гафния до ртути соответственно.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  же является 3d системой, так как медь относится к 3d элементам (в таблице Менделеева — от скандия до цинка), для которых спин-орбитальное взаимодействие, как правило, не так важно. Однако оказалось, что в случае с  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  оно является определяющим. Именно спин-орбитальное взаимодействие не только обуславливает магнитные свойства, но и задает кристаллическую структуру данного материала.

Появление искажений в оксидах меди вызвано одним из наиболее фундаментальных физических явлений — эффектом Яна-Теллера.

Однако в  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  такой «фокус» не проходит — мешает спин-орбитальное взаимодействие. Именно оно определяет, по каким орбитам вращаются и какие энергии имеют электроны.

Интересно отметить, что спин-орбитальное взаимодействие не только сохраняет симметричную решетку в  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , но и оказывает влияние на его магнитные свойства. Теоретические расчеты показывают, что спин-орбитальное взаимодействие способствует «закручиванию» спинов. В результате в идеальном образце  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  в области предельно низких температур спины не выстраиваются вдоль одного направления, как, например в обычном железе, а должны образовывать так называемую «спиновую спираль» [1].

На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химиче-

ского состава, легирования, микро и наноструктуры — на термоэлектрические и магнитные характеристики материалов остаются неясными.

В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению синтеза шпинелей типа  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [2] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики синтеза  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей

Большинство методов, и, в частности, золь-гель метод, включают в себя сложные рабочие процессы [2]. В отличие от этого, при использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц в плазме и управлением составом прекурсоров для изготовления нанокерамик типа  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использования в технологиях получения  $\text{CuAlO}_2$ , а также нанокерамик типа  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Образование кластеров  $\text{CuAlO}_2$  и  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO и оксидов Cu.

## Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами

(модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на склеенные пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Размер точки фокусировки  $\approx 50$  мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

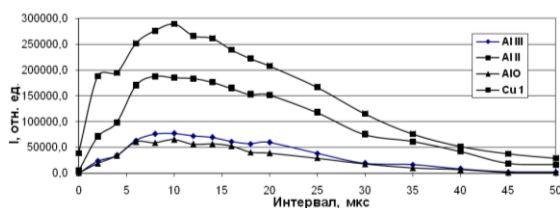


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg (518,362 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах от интервала между импульсами  
Fig. 1. Dependences of the intensity of lines of atoms Cu I (510.554 nm), Mg (518.362 nm), ions of Al III (452.918 nm), Al II (466.305 nm) and bands AlO (484.5 nm) in the spectra on the interval between pulses

Как видно из анализа графиков при 0 мкс интервале интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервалах 6-15 мкс. В связи с установленным фактом дальнейшие исследования проводилось с интервалом между импульсами 10 мкс.

На рис. 2 приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень (Al+Cu) при энергии

импульсов 52 мДж. Количество импульсов 100. Толщина пластинок 0.4 мм.

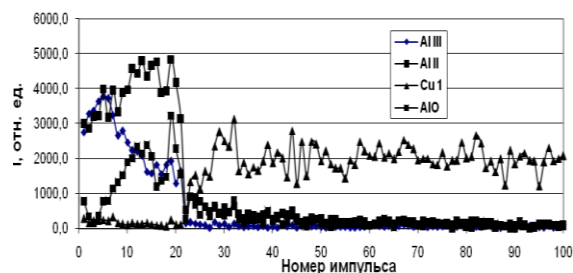


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO в спектрах от количества импульсов

Fig. 2. Dependence of the intensity of lines of Cu atoms, Al ions and AlO bands in the spectra on the number of pulses

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

давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

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

$$h = V_{\text{и}} \cdot \tau = q \tau / L_{\text{и}}$$

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

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

В режиме высоких плотностей мощности наносекундного лазерного излучения вокруг кратера формируются застывшие капли расплавленного материала мишени и бруствер. В силу этого использование наносекундных лазерных импульсов в режиме большой плотности мощности является эффективным методом получения глубоких микроканалов при многоимпульсном лазерном воздействии в одну точку мишени. Такие каналы могут быть различной формы, в зависимости от ряда параметров (например, от режима фокусировки и частоты воздействия или наличия атмосферы), и иметь разную морфологию на дне и стенках, где могут образо-

вываться периодические структуры. Как правило, микроканалы имеют конусообразную (иногда цилиндрическую) форму и проявляют свойства волновода. В литературе приводятся данные о возрастании эффективности взаимодействия лазерного излучения наносекундной длительности ( $q \sim 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>) в таких каналах в мишени (при аспектном соотношении  $A=2-6$ ), находящейся в воздухе. Это отражается, например, в увеличении интенсивности линий ионов и температуры лазерной плазмы мишени, увеличении концентрации электронов плазмы воздуха в канале в 3-5 раз по сравнению с режимом облучения поверхности мишени.

После окончания воздействия лазерного импульса, для плазмы характерно гидродинамическое расширение, в результате чего над мишенью образуется облако, которое может содержать наночастицы мишени (кластеры). Наличие кластеров наблюдается как в случае, если мишень находится в воздухе, так и в случае, если она находится в вакууме. Кластеры формируются в результате инициирования ряда процессов: конденсации в расширяющемся облаке, фазового взрыва, гидродинамического распыления, фотомеханических эффектов, отколов. Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров достаточно запутанна и порой противоречива.

При увеличении глубины кратера, формируемом при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, количество сгенерированных нанокластеров будет увеличиваться. Кроме этого, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. В случае формирования глубокого микроканала внутри мишени, взвесь аблированных микро- и наночастиц, может накапливаться внутри этого канала.

Генерация кластеров может осуществляться различными методами. Наиболее изученным и распространенным является

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

Взаимодействие лазерного излучения с таким облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия (самодефокусировка, фазовая самомодуляция и др.), частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала.

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Образование оксидов алюминия, меди ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $Al_2O_3$  до оксидов  $AlO$  и  $Al_2O$ . Ниже 3000 К степень диссоциации  $Al_2O_3$  составляет менее 1 %. Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. То есть область лазерной

плазмы, где температура порядка 4400 - 5500 К, будет наиболее оптимальной для образования субоксидов  $AlO$ , а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов и оксидов меди с воздухом на выходе из микросопла их нанокapель для получения шпинелей типа  $CuAl_2O_4$ .

### Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и во-вторых, увеличение вероятности низкочастотного оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования продуктов-прекурсоров поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанокерамик.

### Библиографические ссылки/ References

1. Khomskii D I and Mizokawa T Orbitally induced Peierls state in spinels. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 94: 156402.
2. Masoud Salavati-Niasari Ж Fatemeh Davar Ж Masoud Farhadi. Synthesis and characterization of spinel-type  $CuAl_2O_4$  nanocrystalline by modified sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 2009; 51: 48-52.



## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ НА РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия  
Омский научный центр СО РАН,  
пр. К. Марска 15, 644024 Омск, Россия, kvs\_docent@mail.ru*

Для выяснения механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  проведено исследование влияния предварительного дегидрохлорирования на рост углеродных нановолокон на поверхности такого полимера при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Дегидрохлорирование выполнялось тремя методами: химической, термической обработкой и ультрафиолетовым облучением полимера перед воздействием мощного ионного пучка. Показано, что предварительное дегидрохлорирование снижает рост углеродных нановолокон, уменьшает длину волокон и их диаметр. Химическая и термическая обработка хлорполимера могут привести к существенному повреждению поверхностного слоя полимера при последующем облучении мощным ионным пучком. Ультрафиолетовое облучение не вызывает заметного повышения температуры полимера и связанного с ним окисления поверхностных слоев полимера. Обсуждено влияние дегидрохлорирования на изменение термодинамических и химических параметров хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок; хлорированный поливинилхлорид; дегидрохлорирование; синтез углеродных нановолокон.

## THE INFLUENCE OF PRELIMINARY DEHYDROCHLORINATION ON THE GROWTH OF CARBON NANOFIBERS ON THE SURFACE OF CHLORINATED POLYVINYL CHLORIDE UNDER THE ACTION OF A HIGH-POWER ION BEAM NANOSECOND DURATION

Vladimir S. Kovivchak

*Dostoevsky Omsk State University, 55a Mira Ave., 644077 Omsk, Russia  
Omsk Scientific Center SB RAS, 15 K. Mars Ave., 644024 Omsk, Russia, kvs\_docent@mail.ru*

To find out the mechanism of growth of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), the effect of preliminary dehydrochlorination on the growth of carbon nanofibers on the surface of such a polymer under the action of a powerful ion beam of nanosecond duration was studied. Dehydrochlorination was performed by three methods: chemical, thermal, and ultraviolet irradiation of the polymer before the action of a high power ion beam. It was shown that preliminary dehydrochlorination reduces the growth of carbon nanofibers, decreases the length of fibers and their diameter. Chemical and thermal treatment of chloropolymer can result in considerable damage of the polymer surface layer during the subsequent irradiation by a high power ion beam. Ultraviolet irradiation does not cause a marked increase in polymer temperature and associated oxidation of the polymer surface layers. The effect of dehydrochlorination on changes in the thermodynamic and chemical parameters of chlorinated polyvinyl chloride with ferrocene addition is discussed.

**Keywords:** high power ion beam; chlorinated polyvinyl chloride; dehydrochlorination; synthesis of carbon nanofibers.

### Введение

Слои наноструктурированного угле-

рода (НУ), сформированные на поверхности полимерного материала, являются

наиболее подходящим кандидатом для создания элементной базы устройств гибкой носимой электроники [1]. Для получения таких углеродных слоев в большинстве случаев используют воздействие на полимер импульсного лазерного излучения с различной длиной волны и различной длительностью. Наиболее часто в качестве полимера используют полиимид – высокотемпературный и достаточно дорогой полимер [2]. Однако сообщается о формировании слоев НУ и на других полимерах [3]. Использование импульсного лазерного излучения позволяет формировать углеродные слои, как в инертной атмосфере, так и непосредственно на воздухе. В последнем случае, газообразные продукты разложения полимера защищают образовавшийся углеродный слой от окисления. Однако у этого способа синтеза есть и существенные недостатки. Так, малый диаметр лазерного луча (~ 100 мкм) и неоднородное распределение энергии по сечению луча не позволяют получить однородный слой НУ на поверхности полимера.

Для получения слоев НУ на поверхности промышленных хлорполимеров может использоваться мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности, который имеет существенно большую (~ 10 см<sup>2</sup>) площадь поперечного сечения [4]. При воздействии мощного ионного пучка на хлорполимер происходит быстрый нагрев, плавление, испарение и разложение полимера с выделением газообразных продуктов (прежде всего HCl – при дегидрохлорировании) и образование углеродного остатка. Интенсивное выделение HCl происходит в области температур 200-300°C и зависит от скорости нагрева хлорполимера. В литературе имеются данные о газовыделении хлорполимеров при скорости нагрева не более 100°C/мин. Данные для более высоких скоростей нагрева (~10<sup>6</sup>°C/сек), характерных для воздействия МИП в литературе отсутствуют. Дегидрохлорирование (ДХ) является важным процессом в трансформации

хлорполимера в углерод, поэтому важно оценить влияние этого процесса на образование углеродных нановолокон при воздействии МИП на хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) с каталитической добавкой ферроцена. Для этого в работе проводится предварительное дегидрохлорирование хлорполимера различными способами с последующим облучением мощным ионным пучком. Меняя степень ДХ можно оценить его влияние на рост нановолокон.

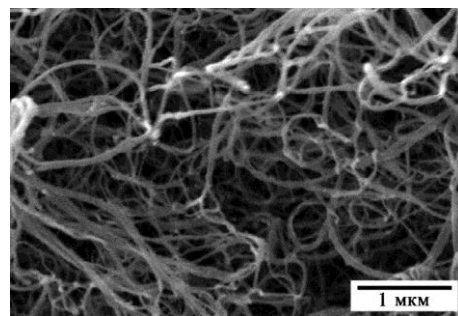
### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований выбраны тонкие слои ХПВХ, содержащие до 10 масс. % каталитической добавки (ферроцена), нанесенные на подложки из натрий-силикатного стекла. Химическое ДХ проводилось погружением образцов в растворе KCl в изопропиловом спирте. Термическое ДХ проводилось в диапазон температур 100-400°C в воздухе или инертной среде. Для ДХ так же использовалось ультрафиолетовое (УФ) излучение ртутной лампы сверхвысокого давления типа ДРШ 250-3 (спектр излучения 300-600 нм, основная линия - 365 нм) в воздушной среде, излучение лампы не подвергалось какой-либо фильтрации. Время облучения составляло 0,5, 1, 2 и 4 часа. Температура образца при УФ-облучении с максимальной длительностью не превышала 70°C. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30% Н<sup>+</sup> и 70% С<sup>+</sup>) с энергией частиц E≈200 кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см<sup>2</sup>. Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью сканирующей (JSM-6610LV, JEOL) электронной микроскопии (СЭМ). На поверхность полимерного слоя, имеющего низкую электропроводность перед СЭМ исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

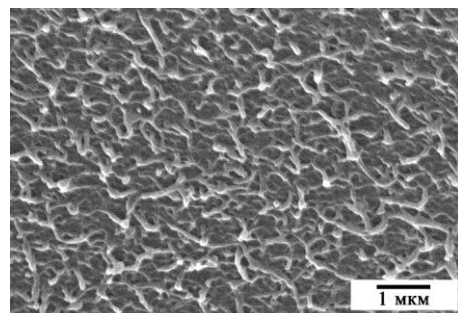
## Результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлено СЭМ изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после однократного облучения МИП с плотностью тока  $150 \text{ А/см}^2$ . Образующиеся углеродные нановолокна имеют длину до  $10 \text{ мкм}$  и наиболее вероятный диаметр  $70 \text{ нм}$ . Предварительное химическое ДХ выполнялось в течение времени не более 3 мин. При больших временах наблюдалось отслаивание краев пленки полимера от стеклянной подложки. Вероятно, это связано с проникновением химического раствора под края пленки. После ДХ поверхностный слой пленки темнел. Фото облученной поверхности полимера показано на рис. 1б. Видно, что ДХ существенно меняет морфологию поверхности. Длина волокон не превышает  $1 \text{ мкм}$ , а наиболее вероятный диаметр увеличивается до  $85 \text{ нм}$ .

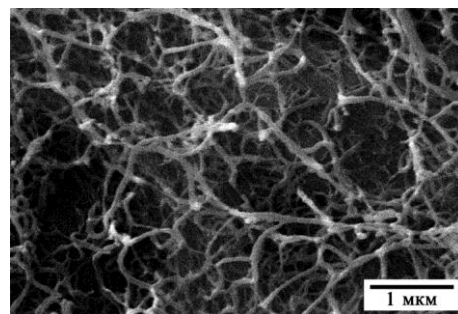
Предварительная термическая обработка, проведенная на воздухе при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа не приводит к существенным изменениям углеродных нановолокон образующих при облучение этого полимера МИП. Это связано с тем, что при данной температуре не происходит ДХ хлорполимера. Однако увеличение температуры термообработки до  $150^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению длины нановолокон в  $\sim 20$  раз. При этом наиболее вероятный диаметр изменяется незначительно (рис. 1в). При этой температуре начинается процесс ДХ, что заметно по потемнению полимерной пленки после термообработки. Понижение температуры начала дегидрохлорирования связано с наличием ферроцена – катализатора процесса ДХ. Повышение температуры термообработки до  $200^\circ\text{C}$  и выше приводит к почернению хлорполимера. Воздействие МИП на такой полимер вызывает разрушение поверхностного слоя с отколом дискообразных фрагментов поверхности, что связано с охрупчиванием полимера при ДХ. На локальных участках неповрежденной поверхности наблюдаются короткие нановолокна, с наиболее вероят-



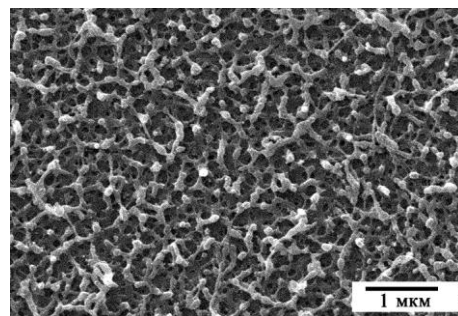
а(а)



б(б)



в(в)



г(г)

Рис. 1. Поверхность облученной МИП пленки ХПВХ с добавкой ферроцена: а – исходная; после предварительной обработки: б – химической; в – термической; г – УФ-облучения

Fig. 1 The surface of irradiated CPVC film with ferrocene addition: *a* – initial; after pretreatment: *b* – chemical; *v* – thermal; *g* – UV-irradiation

ным диаметром  $\sim 50 \text{ нм}$ . Термообработка на воздухе при температурах  $200^\circ\text{C}$  и выше вызывает частичное окисление образующихся нановолокон. Проведение термообработки при указанных температурах в вакууме не меняет характер поверхностной морфологии, но несколько уменьшает

содержание кислорода в поверхностном слое.

Использование для ДХ пленки ХПВХ УФ-излучения позволяет снизить окисление образующихся нановолокон за счет более низкой температуры дегидрохлорирования ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ). Облучения полимера в течение 0.5 ч слабо влияет на параметры нановолокон, образующихся при воздействии МИП. На рис. 1г показана морфология поверхности пленки ХПВХ с добавкой ферроцена после УФ-облучения в течение 1 ч и последующего однократного воздействия МИП с плотностью тока  $150 \text{ А/см}^2$ . Наблюдается существенное изменение геометрических характеристик нановолокон. Образующиеся волокна имели среднюю длину  $\sim 0.4 \text{ мкм}$ , а их наиболее вероятный диаметр составлял  $\sim 60 \text{ нм}$ . При дальнейшем увеличении времени предварительного УФ-облучения наблюдается немонотонное изменение длины и диаметра углеродных нановолокон. Вероятно, это связано с изменением термодинамических и вязкостных свойств дегидрохлорированного полимера.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предварительное дегидрохлорирование существенно влияет на параметры (длину, диаметр) образую-

щихся под действием МИП углеродных нановолокон. Вероятно, это связано с изменением термодинамических и вязкостных параметров поверхностного слоя полимера при протекании процесса дегидрохлорирования. Наиболее предпочтительным является использование для этих целей УФ-излучения, при воздействии которого температура полимера не превышает  $70^\circ\text{C}$ .

Предварительное дегидрохлорирование может быть использовано для получения углеродных нановолокон в заданном интервале геометрических параметров.

### Библиографические ссылки/References

1. Day X., Wu J., Qian Z., Wang H., Jian J., Cao Y., et. al. Ultra-smooth glassy graphene thin films for flexible transparent circuit. *Sci. Adv.* 2016; (2): e1601574.
2. Lin J., Peng Z., Lui Y., Ruiz-Zereda F., Ye R., Samuel E.L.G. et. al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Commun.* 2014; 5: 5714-5721.
3. Singh S.P., Li Y., Zhang J., Tour J.M., Arnusch C.J. Sulfur-doped laser-induced porous grapheme derived from polysulfone-class polymers and membranes. *ACS Nano* 2018; 12: 289-297.
4. Kovivchak V.S., Kryazhev Y.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 power high ion beam of nanosecond duration. *Appl. Surf. Sci.* 2018; 448: 642-645.

## ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР АНОДНО-ОБРАБОТАННОЙ СЕРЕБРЯНОЙ ПЛЕНКИ

Е.И. Константинова<sup>1)</sup>, В.А. Слежкин<sup>1)</sup>, В.В. Брюханов<sup>2)</sup>, И.И. Лятун<sup>2)</sup>, П.Н. Медведская<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Калининградский государственный технический университет, Советский пр. 1,  
236022 Калининград, Россия, konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru

<sup>2)</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, ул. Невского 14а,  
236041 Калининград, Россия, ilyatun@innopark.kantiana.ru,  
pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru, bryukhanov@mail.ru

В работе исследовались наноструктуры анодно-обработанной серебряной пленки, модифицированные в результате адсорбции наночастицами серебра (НЧ Ag) радиусом 10 нм. Методами электронной микроскопии было установлено, что при низких концентрациях ( $N=0.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) адсорбаты НЧ распределены по поверхности относительно равномерно, при высоких ( $N=3.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) наблюдается агрегирование НЧ. В спектрах возбуждения образцов были обнаружены полосы колебаний, соответствующие как одиночным НЧ, так и агрегатам из двух и более частиц. Было установлено, что взаимодействие в агрегате имеет диполь-дипольный характер. Также при непрерывном лазерном возбуждении  $\lambda=355 \text{ нм}$  была зарегистрирована сине-зеленая люминесценция окислов НЧ типа  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_x\text{N}$ , образованных на поверхности анодно-обработанной пленки под воздействием лазерного излучения высокой мощности.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция; наночастицы серебра; поверхностные плазмоны; островковая серебряная пленка.

## OPTICAL STUDY MODIFIED NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF ANODICALLY TREATED SILVER FILM

Elizaveta Konstantinova<sup>1)</sup>, Vasily Slezhkin<sup>1)</sup>, Valery Bryukhanov<sup>2)</sup>,  
Polina Medvedskaya<sup>2)</sup>, Ivan Lyatun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Kaliningrad State Technical University, 1 Sovietsky Ave., 236022 Kaliningrad,  
Russia, konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru

<sup>2)</sup>Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A Nevskogo Str., 236016 Kaliningrad, Russia,  
ilyatun@innopark.kantiana.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru, bryukhanov@mail.ru

In this work, we investigated nanostructures on the surface of an anodically treated silver film. The average size of nanostructures was 250-300 nm. Nanostructures on the surface of an anodically treated silver film were modified with silver nanoparticles (NPs) with an average radius of 10 nm by their adsorption from a hydrosol. The modified nanostructures were studied by electron and scanning probe microscopy. It was found that NPs are uniformly distributed over the surface of nanostructures, and with an increase in their concentration, NP aggregation is observed. In the excitation spectra of the samples, the vibration band  $\Delta\lambda = 330\text{-}350 \text{ nm}$ , as well as vibrations at the wavelengths of 380, 410, and 435 nm, were found. This indicates the dipole-dipole interactions between NPs and the dipole-quadrupole interaction of NPs with the nanostructure. Upon continuous laser excitation of  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_x\text{N}$  NPs by radiation with a wavelength of  $\lambda = 355 \text{ nm}$ , blue-green luminescence with an average duration of 0.3 ms was recorded. We assume that  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_x\text{N}$  NPs were formed on the surface of the anodically treated film as a result of exposure to high-power laser radiation.

**Keywords:** photoluminescence; silver nanoparticles; surface plasmons; anodically treated silver film.

### Введение

Металлические наночастицы различной геометрии и формы, в том числе массивы упорядоченных и самоупорядоченных наночастиц, благодаря эффекту по-

верхностного плазмонного резонанса, как усилители оптического сигнала анализируемых веществ малых концентраций широко используются в медицине, биотехнологии, экологии. В последнее время

интерес исследователей сконцентрирован на различных макро-, наноструктурированных поверхностях, а также гибридных и композитных материалах на основе металлических наночастиц. Цель таких исследований состоит в увеличении коэффициента усиления комбинационного рассеяния. Коэффициент усиления микро- и нано- металлических поверхностей составляет  $10^5$ - $10^6$ , а на наноструктурированных и самоорганизованных металлических пленках -  $10^6$ - $10^8$  [1].

Однако исследований, направленных на изучение дипольных и диполь-квадрольных механизмов взаимодействия в плазменных структурах НЧ и эффективности передачи электромагнитной энергии, а также генерации люминесценции и рассеяния света в серебряных и золотых нанопроволоках [2, 3], крайне мало.

В работе оптическими методами проводилось изучение диполь-дипольных и диполь-квадрольных взаимодействий в модифицированных наноструктурах серебряной анодно-обработанной пленки.

### Материалы и методы исследования

Серебряные островковые пленки получали методом электроосаждения из синеродистороданистого электролита на медные пластины. Далее поверхность образцов структурировали путем анодного растворения при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$  поверхностного слоя толщиной  $0.5 \text{ мкм}$ , которое привело к формированию наноструктур (анодно-обработанная пленка). Модифицированные наноструктуры были созданы в результате диффузионной самосборки НЧ Ag при послойном нанесении на структурированную поверхность. НЧ синтезировали по методике [4] и исследовали на фотокорреляционной установке FotoCor-Complex. Средний радиус НЧ Ag при погрешности измерений  $\sim 7\%$  составил  $R=10 \text{ нм}$ . Концентрация НЧ Ag на поверхности с одним слоем составила  $N=0.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Морфологию образцов характеризовали на двухлучевой системе (FIB-SEM) Zeiss CrossBeam 540 в режиме

вторичных электронов при ускоряющем напряжении  $3 \text{ кВ}$  и токе электронного зонда  $176 \text{ пА}$ . Спектры диффузионного отражения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shyimadzu-UV-2600 (Япония) в диапазоне  $300$ - $700 \text{ нм}$  и пересчитаны в функцию Кубелки-Мунка  $\Delta F$ . Спектры возбуждения и фотолюминесценции регистрировали на оптической системе Fluorolog производства Horiba (Франция) с использованием стационарной ксеноновой лампы и импульсного лазера NanoLed ( $\lambda = 405 \text{ нм}$  с частотой повторений  $1 \text{ МГц}$  и длительностью импульса  $\tau=200 \text{ пс}$ ). Длительность фотолюминесценции измеряли на лазерной установке с генератором излучения LQ929 оптического преобразователя LG103T ( $\lambda=355 \text{ нм}$ ,  $\lambda=532 \text{ нм}$ ) и параметрическим блоком LG603 на длине волны  $\lambda=420 \text{ нм}$  ( $t_{\text{ген}} \sim 10 \text{ нс}$ ). Все измерения проводились при комнатной температуре над двумя сериями образцов, при этом регистрация оптического сигнала проводилась в пяти различных точках поверхности.

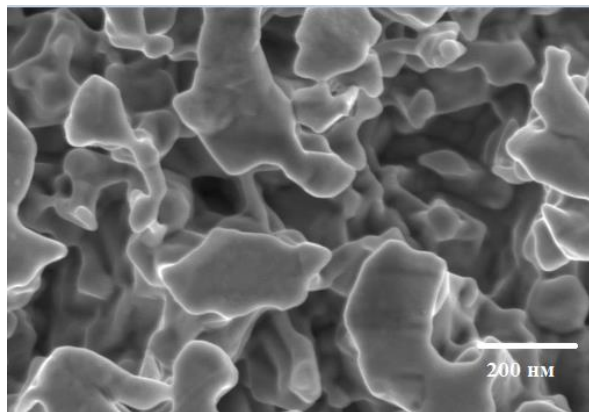
### Результаты и их обсуждение

Морфология модифицированных самоупорядоченных серебряных наноструктур изучалась методами электронной микроскопии (рис. 1). Из снимков видно, что поверхность анодированной пленки имеет нерегулярную фрактальную структуру, которую формируют частицы продолговатой формы со средним размером  $250$ - $350 \text{ нм}$  (рис. 1а). В результате адсорбции НЧ Ag на поверхности НЧ распределяются относительно равномерно, в то же время наблюдается димеризация НЧ, а при увеличении концентрации агрегация большего числа НЧ (рис. 1б).

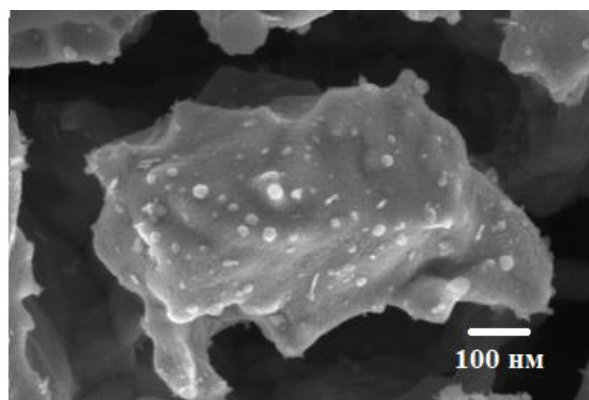
Изменение поверхности анодно-обработанной пленки адсорбатами НЧ должна проявляться в эволюции спектров отражения и возбуждения. На рис. 2 представлены спектры диффузионного отражения, вычисленные по теории Кубелки-Мунка. Спектры образца с модифицированной поверхностью (кривая 1) имеет



большую интенсивность и значительно уширен, чем аналогичный спектр анодно-обработанной пленки (кривая 2). При этом максимум спектра модифицированной пленки сдвинут относительно максимума неизменной пленки в длинноволновую область.



а(а)



б(б)

Рис. 1. Сканы поверхности: анодно-обработанной серебряной пленки (а), дополнительно модифицированной НЧ Ag ( $N=1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) из боргидридного гидрозоля (б)

Fig. 1. The surface scans: anodically treated silver film (а), additionally modified with Ag NPs ( $N = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) from borohydride hydrosol (б)

На рис. 2 также представлен спектр отражения самоупорядоченных НЧ Ag на поверхности пористого стекла (кривая 3). Сравнивая спектры модифицированной пленки со спектром НЧ на пористом стекле (кривые 1, 3), можно утверждать, что в результате самосборки НЧ на твердой поверхности получают наноструктуры различного размерного состава.

На вставке к рис. 2 приведен график зависимости функции Кубелки-Мунка от

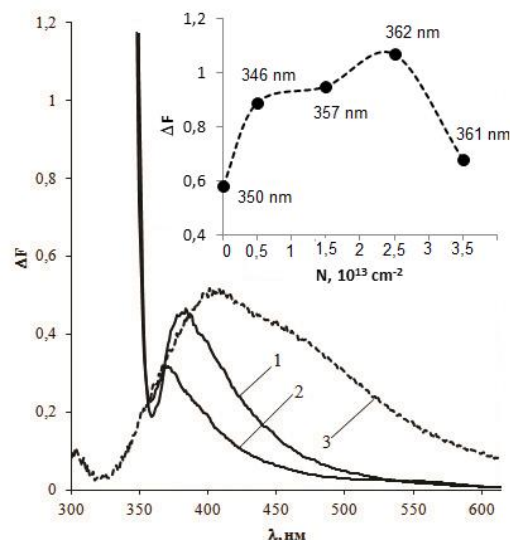


Рис. 2. Спектры диффузного отражения по Кубелки-Мунку наночастиц серебра в различных средах: 1 - самоупорядоченные НЧ Ag на наноструктурах анодно-обработанной пленки серебра; 2 - боргидридном гидрозоле; 3 - самоупорядоченные НЧ Ag на пористом стекле. На вставке приведен график зависимости (функция Кубелки-Мунка) от концентрации НЧ Ag на поверхности наноструктур анодно-обработанной пленки

Fig. 2. Kubelka-Munk diffuse reflectance spectra of silver nanoparticles in various media: 1 - self-ordered Ag NPs on nanostructures of an anodically treated silver film; 2 - borohydride hydrosol; 3 - self-ordered Ag NPs on porous glass. The inset shows a graph of the dependence (Kubelka-Munk function) on the concentration of Ag NPs on the surface of the nanostructures of the anodically treated film

концентрации адсорбатов на поверхности наноструктур. Из графика видно, что с ростом концентрации вместе с длинноволновым сдвигом максимума спектра наблюдается увеличение величины поглощения. Однако при концентрации  $N=3.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  значение функции Кубелки-Мунка падает. Предполагаем, что увеличение концентрации НЧ приводит к перераспределению энергии сгенерированной плазмонной волны в наноструктуре, что ведет к затуханию плазмонных колебаний.

В спектре возбуждения образцов модифицированной пленки (рис. 3) регистрируется полоса  $\Delta\lambda=330\text{-}370 \text{ нм}$  и несколько широких и малоинтенсивных полос на длинах волн:  $\lambda=380$ ,  $\Delta\lambda=440\text{-}475$ ,

$\lambda=490$  и  $\lambda=580$  нм. Полоса  $\Delta\lambda=330-370$  нм имеет два максимума на  $\lambda=333$  нм и  $\lambda=355$  нм, что характерно для димеров НЧ Ag[5].

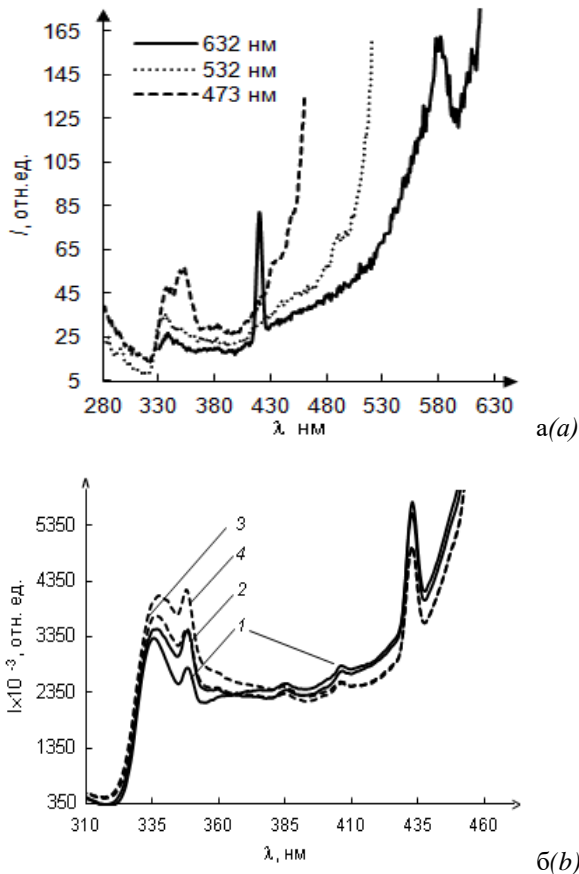


Рис. 3. Спектры многорезонансного возбуждения (а) лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 473$  нм модифицированных наноструктур анодно-обработанной пленки с различной концентрацией НЧ ( $\text{см}^{-2}$ ): 1-  $0.5 \cdot 10^{13}$ ; 2-  $1.5 \cdot 10^{13}$ ; 3-  $2.5 \cdot 10^{13}$ ; 4-  $3.5 \cdot 10^{13}$ . Спектры возбуждения (б) образца (2) лазерным излучением с длинами волн  $\lambda = 473$  нм,  $\lambda = 532$  нм и  $\lambda = 632$  нм

Fig. 3. Multiresonant excitation spectra (a) by laser radiation with a wavelength of  $\lambda_{\text{ex}} = 473$  nm of modified nanostructures of an anodically treated film with different NP concentration ( $\text{см}^{-2}$ ): 1-  $0.5 \cdot 10^{13}$ ; 2-  $1.5 \cdot 10^{13}$ ; 3-  $2.5 \cdot 10^{13}$ ; 4-  $3.5 \cdot 10^{13}$ . Excitation spectra (b) of sample (2) by laser radiation with wavelengths  $\lambda = 473$  nm,  $\lambda = 532$  nm, and  $\lambda = 632$  nm

Колебания на длинах волн  $\lambda=405$  нм,  $\lambda=430$  нм и  $\lambda=490$  нм обусловлены диполь-дипольным взаимодействием НЧ в агрегатах и диполь-квадрольным с поверхностью наноструктур анодно-обработанной пленки [6].

Малоинтенсивность колебаний в области  $\Delta\lambda=360-420$  нм, по-видимому, связана с тем, что внутри модифицированной наноструктуры происходит суммирование

различных типов плазмонных колебаний, что приводит к суммированию различных типов плазмонных мод, поэтому вклад НЧ в энергию Ван-дер-Ваальса может взаимно уничтожаться.

На рис. 3б представлены спектры возбуждения наноструктур анодно-обработанной пленки с различной концентрацией адсорбатов на поверхности. Из рисунка видно, что интенсивности полос с максимума на  $\lambda=355$  нм и  $\lambda=435$  нм от концентрации НЧ перераспределяется: интенсивность полосы на  $\lambda=355$  нм уменьшается, а полосы на  $\lambda=435$  нм — растет. Данные спектральные изменения могут указывать на уменьшение диполь-квадрольного взаимодействия НЧ с наноструктурой анодно-обработанной пленки и усиление взаимодействий в агрегате НЧ.

На рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции наноструктур, модифицированной самоупорядоченными НЧ Ag.

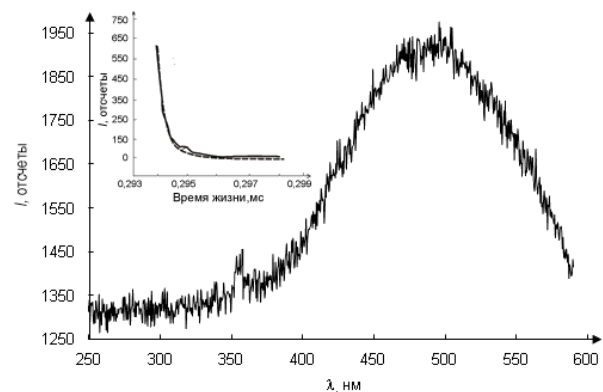


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции модифицированных наноструктур анодно-обработанной серебряной пленки при непрерывном лазерном возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda \approx 355$  нм. На вставке приведена кривая затухания люминесценции (сплошная линия) и ее двухэкспоненциальная аппроксимация (пунктирная линия). Регистрация длительности фотолюминесценции проводилась на длине волны  $\lambda_{\text{рег}} \approx 450$  нм.

Fig. 4. The photoluminescence spectrum of the modified nanostructures of the anodically treated silver film under continuous laser excitation by radiation with a wavelength of  $\lambda \approx 355$  nm. The inset shows the luminescence decay curve (solid line) and its two-exponential approximation (dashed line). The photoluminescence duration was recorded at the wavelength of  $\lambda_{\text{рег}} \approx 450$  nm.

Как видно из рисунка, спектр фотолюминесценции уширен и имеет один максимум в области  $\lambda \approx 475$  нм.

Для исследования фотолюминесценции анодно-обработанных пленок были измерены кинетические кривые затухания (рис. 4, вставка). Длительность фотолюминесценции рассчитывали путем вычитания импульса источника из интегрального контура кривой затухания с последующим моделированием по двухэкспоненциальному закону в программе OriginPro. Таким образом, было установлено, что времена жизни фотолюминесценции лежат в миллисекундном диапазоне ( $\tau=0.352$  мс) и растут с ростом концентрации адсорбатов НЧ Ag на поверхности.

Данные длительности люминесценции характерны для оксидов наночастиц. В связи с этим был проведен эксперимент по выявлению механизма наблюдаемой фотолюминесценции. Методом снятия тонкой оксидной пленки путем перевода ионов серебра в водный раствор в виде аммиачного комплекса  $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  люминесценция была полностью погашена. Таким образом, было установлено, что природа наблюдаемой люминесценции обусловлена протеканием фотохимических процессов с участием НЧ Ag боргидридного золя, окисленных после адсорбции до оксидов типа  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{OxN}$ . Полагаем, что окислы на поверхности пленки

образовались в результате воздействия мощного лазерного излучения.

### Закключение

Таким образом, в результате самосборки НЧ Ag из гидрозоля со средними радиусами  $R=10$  нм на наноструктуры анодно-обработанной пленки серебра образуются агрегаты НЧ различного состава, взаимодействие в которых имеет диполь-дипольный и диполь-квадрупольный характер. Также в работе была зарегистрирована фотолюминесценция миллисекундной длительности окислов НЧ Ag типа  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{OxN}$ .

### Библиографические ссылки/ References

1. Yoon H. et al. Universal substrates based on Ag colloidal particles for routine surface-enhanced Raman scattering spectral measurements *RSC Advances* 2017; 7(46): 28573-28579.
2. Wang H. and al. Plasmon-driven surface catalysis in hybridized plasmonic gap modes *Sci.Rep.* 2014; 4: 7087.
3. Lin K.-Q. and et al. Intraband Hot-Electron Photoluminescence from Single Silver Nanorods *ACS Photonics* 2016; 3(7): 1248-1255.
4. Schmid G. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols' *Chem. Rev.* 1992; 92: 1709-1727.
5. Kelly K. L. and al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment *J.Phys.Chem. B* 2003; 107: 668-677.
6. Theiss J. and al. Plasmonic mode mixing in nanoparticle dimers with nm-separation via substrate-mediator coupling *Nano Res.* 2014; 7:1344-1354.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ 9R-Si В СТРУКТУРАХ SiO<sub>2</sub>/Si

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов,  
А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.И. Тетельбаум  
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина 23/3, 603022 Нижний Новгород, Россия,  
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,  
mian@nifti.unn.ru, konakov\_anton@mail.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

Представлены результаты исследования люминесцентных свойств нановключений фазы 9R-Si, синтезированных в структурах SiO<sub>2</sub>/Si в подложке кремния на границе раздела с оксидной пленкой. Изучено влияние толщины пленки SiO<sub>2</sub>, а также дозы облучения ионами Kr<sup>+</sup> на спектры фотолюминесценции. Природа наблюдаемых закономерностей объясняется конкуренцией между факторами, способствующими образованию фазы 9R-Si, и образованием радиационных дефектов, гасящих люминесценцию. Полученные результаты позволяют установить наличие оптимальных условий ионно-лучевого синтеза, обеспечивающих формирование светоизлучающих включений 9R-Si в алмазоподобном кремнии.

**Ключевые слова:** кремний 9R-Si; фотолюминесценция; ионно-лучевой синтез; структуры SiO<sub>2</sub>/Si; аллотропные формы кремния.

## LUMINESCENT PROPERTIES OF ION-SYNTHESIZED 9R-Si NANOINCLUSIONS IN SiO<sub>2</sub>/Si STRUCTURES

Dmitry Korolev, Alena Nikolskaya, Alexey Belov,  
Alexey Mikhaylov, Anton Konakov, David Tetelbaum  
*Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod,  
23/3 Gagarina Ave., 603022 Nizhny Novgorod, Russia,  
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,  
mian@nifti.unn.ru, konakov\_anton@mail.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

The results of investigation of the luminescent properties of 9R-Si phase nanoinclusions synthesized in SiO<sub>2</sub>/Si structures in a silicon substrate near the interface with an oxide film are presented. The effect of the SiO<sub>2</sub> film thickness, as well as the dose of irradiation with Kr<sup>+</sup> ions, on the photoluminescence spectra has been studied. The nature of the observed regularities is explained by the competition between the factors promoting the formation of the 9R-Si phase and the formation of radiation defects that quench the luminescence. The results obtained make it possible to establish optimal conditions for ion-beam synthesis, ensuring the formation of light-emitting 9R-Si inclusions in diamond-like silicon.

**Keywords:** silicon 9R-Si; photoluminescence; ion-beam synthesis; SiO<sub>2</sub>/Si structures; allotropic forms of silicon.

### Введение

Задача придания кремнию светоизлучающих свойств, достаточных для его применения в качестве источника света в интегральных схемах, остается одной из наиболее важных для кремниевой электроники. Несмотря на достаточно активные исследования последних лет, интенсивной люминесценции кремния получено не было. Причиной этому является непрямозонная энергетическая структура традиционной кубической модификации

3C-Si, что ограничивает вероятность излучательных переходов.

Использование других аллотропных форм кремния, в частности, гексагональных, может позволить решить проблему за счет «спрямления» энергетической структуры материала. Было продемонстрировано, что в структурах с гексагональной фазой кремния наблюдается люминесценция, по интенсивности заметно превышающая таковую для кубического кремния [1].

Ранее нами было обнаружено формирование включений фазы 9R-Si в структурах SiO<sub>2</sub>/Si, облученных ионами Kr<sup>+</sup> с последующим высокотемпературным отжигом [2]. Исследование спектров фотолюминесценции таких образцов показало наличие новой линии излучения на длине волны ~ 1240 нм, связанной с формированием включений 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с пленкой оксида [2, 3]. В данной работе приводятся результаты исследования люминесцентных свойств образцов, содержащих включения фазы 9R-Si, при вариации параметров ионно-лучевого синтеза.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовались пластины кремния КЭФ-4.5 (100), на которые методом окисления в сухом кислороде наносился термический оксид с толщинами в диапазоне 50-300 нм. Имплантация ионов Kr<sup>+</sup> проводилась с энергией 80 кэВ и дозами 5·10<sup>15</sup> - 1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Используемые режимы имплантации обеспечивали различное взаимное расположение имплантированного слоя и границы раздела пленка/подложка для образцов с различными толщинами SiO<sub>2</sub>, а также варьируемую концентрацию внедренных атомов и радиационных дефектов. Отжиг образцов проводился в атмосфере осушенного азота при температуре 800 °С (30 мин).

Люминесцентные свойства образцов исследовались при температуре 77 К при возбуждении лазером с длиной волны 408 нм в стандартной схеме с синхронным детектированием.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной пленки, облученных ионами Kr<sup>+</sup> с дозой 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, после отжига при 800 °С.

На спектрах ФЛ наблюдается линия с максимумом на длине волны ~ 1240 нм. Как нами было показано ранее из анализа структуры таких образцов, наблюдаемая

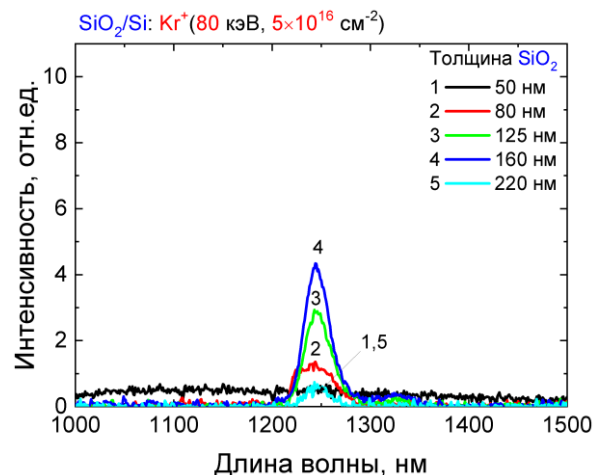


Рис. 1. Спектры ФЛ (77 К) образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной пленки, облученных Kr<sup>+</sup> (80 кэВ, 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>), после отжига при 800 °С  
Fig. 1. PL spectra (77 K) of SiO<sub>2</sub>/Si samples with different SiO<sub>2</sub> films thicknesses irradiated with Kr<sup>+</sup> ions (80 keV, 5·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) after annealing at 800 °C

люминесценция связана с формированием включений фазы 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с оксидной пленкой [3]. Разные использованные толщины оксидной пленки, а также вариация дозы имплантации позволяют проанализировать влияние на образование этой фазы как первичных дефектов, так и атомов отдачи кремния и кислорода, проникающих из пленки в подложку.

На рис. 2 приведены сводные зависимости максимальной интенсивности линии при ~ 1240 нм в зависимости от дозы Kr<sup>+</sup> для различных толщин пленок. Видно, что для образцов с разной толщиной пленки закономерности зависимости интенсивности ФЛ от дозы существенно отличаются. Так, для пленок с толщинами 50 и 80 нм наблюдается монотонное гашение ФЛ с ростом дозы. Для пленки 125 нм наблюдается возрастание интенсивности ФЛ до дозы 1·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> с последующим монотонным гашением. Наконец, для пленок толщиной 160 и 220 нм наблюдается немонотонная зависимость с максимумом при дозе 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Эта зависимость может быть обусловлена следующими факторами.

Одним из возможных механизмов формирования светоизлучающей фазы



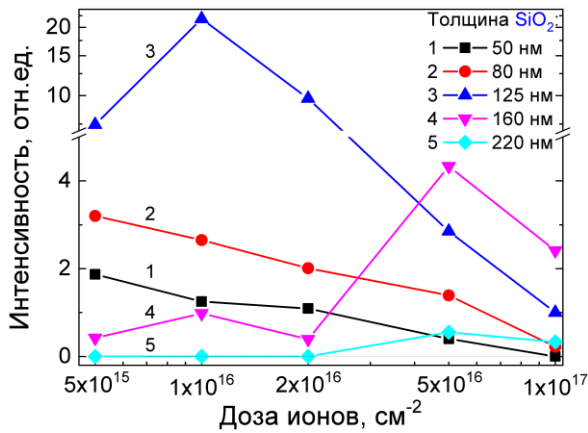


Рис. 2. Зависимость максимума интенсивности ФЛ при  $\sim 1240$  нм от дозы ионов для облученных образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с различной толщиной оксида  
Fig. 2. Dependences of the PL intensity maxima at  $\sim 1240$  nm on the ion dose for irradiated  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  samples with different oxide film thicknesses

9R-Si может являться влияние дефектов, которые могут проникать в подложку при имплантации, в частности, в виде атомов отдачи. Этот фактор, очевидно, в наибольшей степени влияет в случае достаточно тонких пленок (50 и 80 нм), поскольку средний проецированный пробег ионов  $\text{Kr}^+$  для использованных режимов имплантации составляет  $\sim 50$  нм. Однако, с другой стороны, наряду с участием в формировании включений новой фазы, этот фактор может обуславливать и снижение интенсивности ФЛ с ростом дозы облучения. Для более детального исследования построим зависимость интенсивности ФЛ от параметра  $dpa$  (количество смещений на атом), который описывает влияние радиационных повреждений на наблюдаемые зависимости интенсивности люминесценции от дозы облучения (рис. 3). Из рисунка видно, что экспериментальные точки не ложатся на одну прямую, что должно быть в случае, если за гашение люминесценции были бы ответственны только радиационные дефекты (в таком случае наблюдалось бы монотонное гашение люминесценции с повышением уровня  $dpa$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что данный фактор, несомненно, оказывает влияние на поведение спектров фотолюминесценции, однако процессы формирования включений 9R-Si

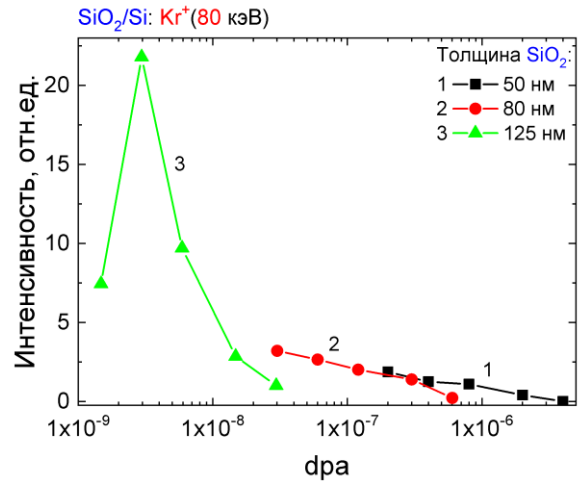


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ от  $dpa$  для облученных  $\text{Kr}^+$  образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с различными дозами имплантации и толщинами оксида  
Fig. 3. Photoluminescence intensity vs.  $dpa$  value for  $\text{Kr}^+$ -irradiated  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  samples with the different implantation doses and  $\text{SiO}_2$  film thicknesses

являются более сложными, и они определяются участием сразу нескольких механизмов.

С другой стороны, как предполагалось нами ранее [2], образование фазы 9R-Si, ответственной за люминесценцию при  $\sim 1240$  нм, происходит за счет релаксации в процессе отжига механических напряжений, возникающих при имплантации ионов, что сопровождается структурным переходом  $3C\text{-Si} \rightarrow 9R\text{-Si}$  в приповерхностном слое кремниевой подложки, наблюдаемом на изображениях просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения. Этот фактор вносит основной вклад для образцов с достаточно большой толщиной пленки (125, 160 и 220 нм), для которой перекрытие профилей имплантированных атомов, а, главное, радиационных дефектов, с границей раздела пленка/подложка выражено в гораздо меньшей степени. Закономерности изменения интенсивности ФЛ при  $\sim 1240$  нм в данном случае отличаются от таковых для случая более тонких пленок. Для пленки толщиной 160 нм наблюдается немонотонная зависимость интенсивности ФЛ от дозы ионов  $\text{Kr}^+$  с максимумом при дозе  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Такая немонотонность связана с конкурирующим влиянием на интенсив-



ность ФЛ двух факторов – с одной стороны, с ростом дозы увеличиваются механические напряжения, под действием которых происходит фазовый переход в политип 9R-Si, а с другой стороны – увеличивается концентрация дефектов в подложке, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации. При меньших толщинах второй фактор преобладает уже при малых дозах, поэтому для них интенсивность монотонно растет с дозой, тогда как при толщине 160 нм он начинает сказываться только при достаточно большой дозе. При слишком большой толщине (220 нм) границы раздела достигает настолько малая доля ионов, что первый фактор становится доминирующим для всех исследованных доз, хотя вследствие удаленности границы раздела от облученного слоя степень фазового перехода в подложке мала – релаксация упругих напряжений происходит в основном в пределах пленки.

### Заключение

Таким образом, в работе было исследовано влияние толщины пленки в структуре SiO<sub>2</sub>/Si, а также дозы облучения ионами Kr<sup>+</sup> на фотолюминесценцию на длине волны ~ 1240 нм, которая связана с образованием фазы 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с пленкой SiO<sub>2</sub>. Продemonстрировано, что люминесцентные свойства образцов определяются взаимным расположением профилей распределения внедренных ионов и радиационных дефектов, и границей раздела пленки

с подложкой. Поведение интенсивности фотолюминесценции в образцах с синтезированной фазой 9R-Si определяется конкуренцией между процессами образования фазы 9R-Si в подложке кремния при отжиге в результате релаксации механических напряжений, возникающих в структуре SiO<sub>2</sub>/Si при имплантации ионов Kr<sup>+</sup>, а также внесением радиационных дефектов в процессе имплантации, служащих центрами безызлучательной рекомбинации. При этом существует оптимальный интервал толщин и доз, для которых данный эффект выражен в наибольшей степени.

### Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ (МК-4092.2021.1.2), а также при частичной поддержке РФФИ (проект 20-32-90204).

### Библиографические ссылки/ References

1. Fabbri F., Rotunno E., Lazzarini L., Fukata N., Salvati G. Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires. *Scientific Reports* 2014; 4: 3603.
2. 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<sup>+</sup> ion implantation into SiO<sub>2</sub>/Si substrate. *Applied Physics Letters* 2018; 113(18): 182103.
3. Nikolskaya A.A., Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Konakov A.A., Belov A.I., Marychev M.O. et al. Photoluminescence of silicon at 1235 nm produced by irradiation of SiO<sub>2</sub>/Si with Kr<sup>+</sup> ions and subsequent high-temperature annealing. *Surface and Coatings Technology* 2020; 386: 125496.

## ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

А.В. Мудрый<sup>1)</sup>, В.Д. Живулько<sup>1)</sup>, О.М. Бородавченко<sup>1)</sup>, В.А. Зиновьев<sup>2)</sup>, А.В. Кацюба<sup>2)</sup>,  
А.Ф. Зиновьева<sup>2)</sup>, Ж.В. Смагина<sup>2)</sup>, А.В. Двуреченский<sup>2)</sup>, А.Ю. Крупин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
220072 Минск, Беларусь, [mudryi@physics.by](mailto:mudryi@physics.by)

<sup>2)</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3)</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
630073 Новосибирск, Россия

Исследованы оптические характеристики структур с чередующимися нанослоями  $\text{CaF}_2$  и Si, созданными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(111). Обнаружено, что воздействие электронного пучка с энергией  $\sim 20$  кэВ и плотностью тока  $50 \text{ мкА/см}^2$  на формирующиеся нанослои  $\text{CaF}_2$  и Si в процессе эпитаксии приводит к модификации наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с образованием соединения  $\text{CaSi}_2$ . В спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены узкие линии на частотах  $\sim 342, 385$  и  $413 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебательным модам для одной из полиморфных фаз  $\text{CaSi}_2$ . Установлено, что гидрогенизация приводит к образованию дефектов структуры, обуславливающих увеличение интенсивности полосы в спектральной области  $\sim 0.8$  эВ в низкотемпературных ( $\sim 78 \text{ K}$ ) спектрах фотолюминесценции наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ .

**Ключевые слова:** наноструктура; молекулярно-лучевая эпитаксия; облучение; гидрогенизация, фотолюминесценция.

## INFLUENCE OF EXPOSURE TO ELECTRON BEAMS AND HYDROGENATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF MULTILAYER $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ NANOSTRUCTURES

A.V. Mudryi<sup>1)</sup>, V.D. Zhivulko<sup>1)</sup>, O.M. Borodavchenko<sup>1)</sup>, V.A. Zinovyev<sup>2)</sup>, A.V. Kacyuba<sup>2)</sup>,  
A.F. Zinovieva<sup>2)</sup>, Zh.V. Smagina<sup>2)</sup>, A.V. Dvurechenskii<sup>2)</sup>, A.Y. Krupin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus, [mudryi@physics.by](mailto:mudryi@physics.by)

<sup>2)</sup>Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3)</sup>Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia

The optical characteristics of structures with alternating  $\text{CaF}_2$  and Si nanolayers produced by molecular beam epitaxy on Si(111) substrates are studied. It was found that the action of electron beam an energy of  $\sim 20 \text{ keV}$  and a current density of  $50 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$  on the forming of  $\text{CaF}_2$  and Si nanolayers during epitaxy leads to the modification of  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructures with the formation of  $\text{CaSi}_2$  compounds. In the Raman spectra narrow lines were found at frequencies of  $\sim 342, 385$ , and  $413 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to vibrational modes for one of the polymorphic phases  $\text{CaSi}_2$ . It was found that hydrogenization leads to the formation of structural defects, causing an increase on intensity of the band in the spectral region of  $\sim 0.8 \text{ eV}$  in low temperature spectra ( $\sim 78 \text{ K}$ ) photoluminescence of  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructures.

**Keywords:** nanostructure; molecular beam epitaxy; irradiation; hydrogenation; photoluminescence.

### Введение

Создание гетероструктур с наноразмерными слоями Si, встроенными между диэлектрических слоев  $\text{CaF}_2$ , на монокри-

сталлических подложках Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии явилось важной основой для выяснения возможности использования таких материалов в

кремниевой оптоэлектронике [1]. Было установлено, что наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  обладают фото- и электролюминесценцией в видимой области спектра в широком диапазоне температур [2, 3]. В последние годы интерес к исследованию этих наноструктур вырос в связи с совершенствованием технологии молекулярно-лучевой эпитаксии и возможностью их модификации в процессе осаждения с применением электронных пучков [4, 5]. В частности, была продемонстрирована возможность получения соединения силицида кальция  $\text{CaSi}_2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии после обработки поверхности электронным пучком [4]. В настоящей работе приведены новые данные о фазовом составе и оптических характеристиках многослойных наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , созданных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

#### Материалы и методы

На монокристаллических подложках  $\text{Si}(111)$  толщиной  $\sim 300$  мкм типа КДБ-10 методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре  $\sim 700$  °C осаждался буферный слой  $\text{Si}$  с толщиной  $\sim 50$  нм. В дальнейшем при температуре  $\sim 550$  °C осаждался слой  $\text{CaF}_2$  с толщиной  $\sim 10$  нм. Затем при  $\sim 550$  °C на нем осаждался слой  $\text{Si}$  с толщиной  $\sim 0.3$  нм (1 бислой) и слой  $\text{CaF}_2$  с толщиной  $\sim 3$  нм. В наноструктуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  было создано 9 пар чередующихся слоев  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$ . В процессе молекулярно-лучевой эпитаксии слоев  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$  проводилось их облучение электронным пучком с ускоряющим напряжением  $\sim 20$  кэВ и плотностью тока  $50$  мкА/см<sup>2</sup> вдоль кристаллографического направления  $[110]$  подложки кремния. В результате воздействия электронного пучка при эпитаксии на поверхности образовывалась полоска с шириной  $\sim 2$  мм, имеющая светлый оттенок вдоль сканируемой области наноструктуры.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при температуре  $\sim 78$  К

при непосредственном погружении наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  в жидкий азот. Спектры ФЛ регистрировались со спектральным разрешением  $\sim 3$ -5 нм с использованием монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \sim 60$  см. Возбуждение неравновесных носителей заряда в наноструктурах осуществлялось с использованием лазера, генерирующего излучение на длине волны 532 нм с мощностью до 120 мВт. В качестве детекторов оптических сигналов использовался  $\text{InGaAs}$  р-і-п фотодиод с областью спектральной чувствительности 0.5-1.7 мкм и фотоэлектронный умножитель типа R9011 для видимой области спектра 0.2-0.85 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с использованием Рамановского микроскопа-спектрометра Confotec MR350.

#### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены спектры комбинационного рассеяния света наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые при комнатной температуре со спектральным разрешением  $4$  см<sup>-1</sup> с двух областей, необлученной – спектр 1 и облученной (полоска) – спектр 2. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с использованием лазерного излучения на длине волны 532 нм при падении луча перпендикулярно  $\text{Si}$ -подложке с ориентацией (111). На рисунке 1 видно, что, спектры комбинационного рассеяния света с необлученной области наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  содержат интенсивные линии, соответствующие колебательным модам от подложки кремния:  $302$  см<sup>-1</sup> – два поперечных акустических фонона (ТА);  $520.5$  см<sup>-1</sup> – поперечный оптический фонон (ТО);  $619$  см<sup>-1</sup> – поперечный оптический и акустический фононы (ТО+ТА). Наиболее интенсивной является линия в области частот  $\sim 520.5$  см<sup>-1</sup>, соответствующая колебательной моде ТО с энергией  $\sim 64.5$  мэВ. Необходимо отметить, что из-за общей малой толщины слоев  $\text{CaF}_2 \sim 37$

нм, разделенных бислоями Si  $\sim 0.3$  нм, в девятислойной наноструктуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  нам не удалось зарегистрировать колебательных мод от соединения  $\text{CaF}_2$ .

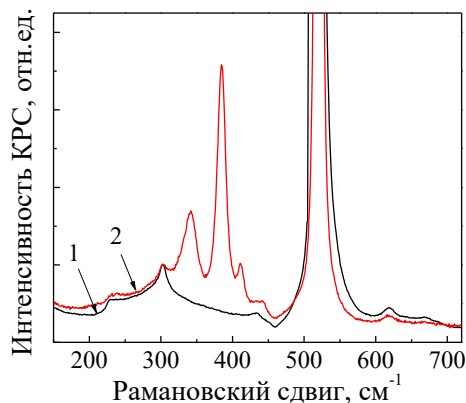


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 1. Raman spectra of a  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructure from the unirradiated area (1) and the area irradiated with an electron beam (2)

Как показали исследования, воздействие электронного пучка на наноструктуру  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  приводит к ее модификации, образованию соединения  $\text{CaSi}_2$  и появлению в спектрах комбинационного рассеяния узких линий на частотах  $\sim 342, 385$  и  $413 \text{ см}^{-1}$  от колебательных мод, характерных для одной из полиморфных фаз  $\text{CaSi}_2$ , рисунок 1 (спектр 2). Отнесение этих линий к колебательным модам  $\text{CaSi}_2$  основано на сравнительном анализе с теоретическими расчетами и экспериментальными данными [4, 6].

Предполагается, что при воздействии электронного пучка на наноструктуру  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  происходит диссоциация осаждаемых слоев соединения  $\text{CaF}_2$  на фтор и кальций. Атомы фтора десорбируются с поверхности в процессе роста пленок, в то время как кальций начинает взаимодействовать с кремнием с образованием  $\text{CaSi}_2$ . Формирование соединения  $\text{CaSi}_2$  в структуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с использованием воздействия электронных пучков является важным шагом в расши-

рении возможностей молекулярно-лучевой эпитаксии.

На рисунке 2 приведены спектры ФЛ структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые при  $T \sim 78 \text{ К}$  и возбуждении лазером на длине волны 532 нм с размером светового пятна на образце  $\sim 2 \text{ мм}^2$ , что сопоставимо с размером ширины облученной полоски. Плотность мощности лазерного излучения составляла  $\sim 5 \text{ Вт/см}^2$ . Как видно на рисунке 2, спектр ФЛ, обозначенный цифрой 1, содержит относительно интенсивную полосу  $\text{Si}_{\text{TO}}$  с максимумом в области энергий 1.1 эВ, которая обусловлена излучательной рекомбинацией свободных экситонов с участием поперечных оптических фононов с энергией  $\text{TO} \sim 58 \text{ мэВ}$  в подложке и буферном слое Si, созданном методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

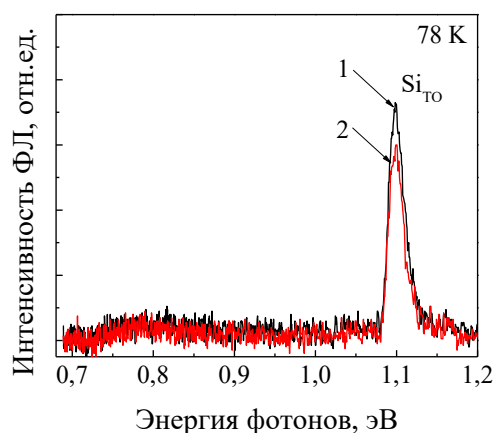


Рис. 2. Спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  без гидрогенизации, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 2. PL spectra of a  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructure without hydrogenation, recorded from the unirradiated area (1) and the area irradiated with an electron beam (2)

Важно отметить, что спектр 1 зарегистрирован с области наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  не подверженной облучению электронным пучком. Спектр 2 зарегистрирован с области наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , облученной электронным пучком. Как видно на рисунке 2, интенсивность полосы экситонной ФЛ незначительно меньше по сравнению с ее интенсивностью в необлученной области.

Можно предположить, что при размере возбуждающего лазерного пятна  $\sim 2 \text{ мм}^2$  на поверхности полоски, созданной электронным пучком при эпитаксии и содержащей соединение  $\text{CaSi}_2$ , интенсивность полосы  $\text{Si}_{\text{TO}}$ , в основном, определяется излучательной рекомбинацией свободных экситонов на ее границе с необлученной областью структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . При фокусировке лазерного луча до  $\sim 100 \text{ мкм}^2$  и его сканировании по модифицированной электронным пучком области было установлено, что интенсивность полосы  $\text{Si}_{\text{TO}}$  сильно уменьшается при смещении от этой границы из-за образования соединения  $\text{CaSi}_2$ . Это обусловлено высоким коэффициентом поглощения возбуждающего излучения на длине волны 532 нм в соединении  $\text{CaSi}_2$ , сформировавшимся в области воздействия электронного пучка и имеющем нулевую ширину запрещенной зоны в соответствии с данными работы [7]. В спектрах ФЛ необлученной и облученной областей наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  наблюдается слабо интенсивная широкая полоса с максимумом  $\sim 0.8 \text{ эВ}$ , которая может быть отнесена к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на дефектах структуры, образуемых в Si на границе раздела со слоем  $\text{CaF}_2$  при высокотемпературной эпитаксии наноразмерных слоев  $\text{CaF}_2$  и Si [8].

В дополнение к этому исследовано влияние гидрогенизации (введение атомов водорода) на оптические характеристики наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  и соединения  $\text{CaSi}_2$ , создаваемого при облучении электронным пучком. Гидрогенизация наноструктур осуществлялась с использованием высокочастотной (40,7 МГц, 70 Вт) плазмы водорода при температурах выше комнатной по технологии, описанной в работе [9].

На рисунке 3 представлены спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые с двух областей, необлученной (спектры 1) и облученной электронами в процессе осаждения чередующихся слоев

$\text{CaF}_2$  и Si (спектр 2), содержащие две полосы в области энергий  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  и  $\sim 1.1 \text{ эВ}$ . При этом из сравнительного анализа спектров ФЛ видно, что гидрогенизация наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  по-разному влияет на необлученную и облученную электронами области при одинаковой плотности мощности возбуждения  $P \sim 5.0 \text{ Вт/см}^2$ . В частности, интенсивность полосы собственной экситонной люминесценции  $\text{Si}_{\text{TO}} \sim 1.1 \text{ эВ}$  от подложки кремния незначительно выше (в 1.2 раза), а интенсивность полосы в области энергий  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  меньше (в 1.6 раза) в необлученной области по сравнению с облученной (полоской). Это указывает на более эффективную гидрогенизацию в облученной области, приводящую к увеличению интенсивности полосы  $\sim 0.8 \text{ эВ}$ . Значительное увеличение интенсивности полосы  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  указывает на образование дефектов структуры при воздействии водородной плазмы в обеих областях наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  – необлученной и облученной.

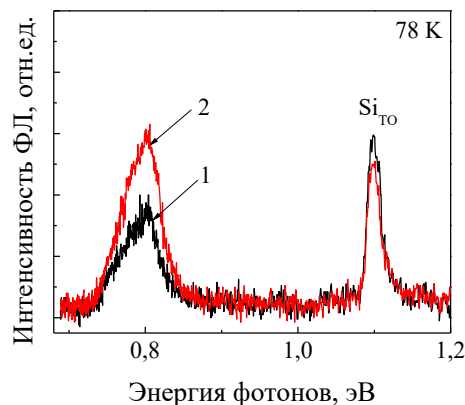


Рис. 3. Спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с гидрогенизацией, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 3. PL spectra of a  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructure with hydrogenation, recorded from the unirradiated region (1) and the region irradiated with an electron beam (2)

На рисунке 4 приведены спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые в видимой области спектра. Как видно на рисунке 4, в спектрах ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  наблюдается ши-

рокая полоса с максимумом в области энергий  $\sim 1.82$  эВ, которая может быть отнесена к излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в бислоях Si, созданных на высокотемпературных стадиях  $\sim 550$  °C при формировании чередующихся нанослоев  $\text{CaF}_2$  и Si, а полоса  $\sim 2.09$  эВ – к рекомбинации на дефектах, локализованных на границе раздела фаз  $\text{CaSi}_2$  и  $\text{CaF}_2$  [10].

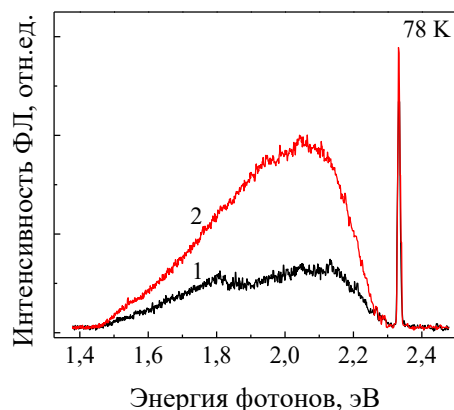


Рис. 4. Спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с гидрогенизацией, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 4. PL spectra of a  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructure with hydrogenation, recorded from the unirradiated region (1) and the region irradiated with an electron beam (2)

Эксперименты и в этом случае показали, что гидрогенизация приводит к усилению интегральной интенсивности фотolumинесценции в 2-3 раза в видимой области спектра, что важно для создания светоизлучающих гетероструктур на основе наноразмерных слоев Si, встроенных в диэлектрические матрицы  $\text{CaF}_2$ .

### Заключение

Воздействие электронного пучка с ускоряющим напряжением  $\sim 20$  кэВ и плотностью тока  $\sim 50$  мкА/см<sup>2</sup> на нанослои  $\text{CaF}_2$  и Si, формирующиеся на Si при молекулярно-лучевой эпитаксии приводит к их модификации и образованию нанослоев  $\text{CaSi}_2$ . По данным комбинационного рассеяния света определены частоты колебательных мод для нанослоев  $\text{CaSi}_2$ , совпадающие с частотами мод для объем-

ного кристалла  $\text{CaSi}_2$  с пространственной группой R3m [6]. Установлено, что наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  обладают люминесценцией в инфракрасной и видимой области спектра, что важно для создания светодиодов на их основе и развития кремниевой оптоэлектроники.

Работа выполнена по проекту БРФФИ Ф20Р-082 и РФФИ (грант № 20-52-00016).

### Библиографические ссылки/ References

1. Watanabe M., Matsunuma T., Maruyama T., Maeda Y. Electroluminescence of nanocrystal Si embedded in single-crystal  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998; 37(5B, Part 2): L591-L593.
2. Bassani F., Menard S., Arnaud d'Avitaya F. MBE growth of Si/ $\text{CaF}_2$  nanostructures: photoluminescence and absorption properties. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1998; 165(1): 49-53.
3. Bassani F., Menard S., Berbezier I., Arnaud d'Avitaya F., Mihalcescu I. Improvement in luminescence properties of Si/ $\text{CaF}_2$  nanostructures. *Mater. Science and Engineering (B)* 2000; B60-70: 340-344.
4. Kacyuba A.V., Dvurechenskii A.V., Kamaev G.N., Volodin V.A., Krupin A.Y. Radiation-induced epitaxial  $\text{CaF}_2$  film growth at the molecular-beam epitaxy of  $\text{CaF}_2$  on Si. *Mater. Lett.* 2020; 268: 127554.
5. Kacyuba A.V., Dvurechenskii A.V., Kamaev G.N., Volodin V.A., Krupin A.Y. Crystal structure of thin  $\text{CaSi}_2$  films grown by radiation-induced epitaxy. *J. Cryst. Growth* 2020; 268: 127554.
6. Castillo S.M., Tang Z., Litvinchuk A.P., Guloy A.M. Lattice dynamics of the rhombohedral polymorphs of  $\text{CaSi}_2$ . *Inorg. Chem.* 2016; 55: 10203.
7. Galkin M.G., Dostenko S.A., Galkin K.N., Maslov A.M., Migas D.B., Bogorodz V.O. et. al. Conductive  $\text{CaSi}_2$  transparent in the near infrared range. *J. Alloys and Compounds* 2019; 770: 710-720.
8. Tajima M., Ishikawa Y., Kiuchi H, Ogura A. Origin of room-temperature photoluminescence around C-line in electron-irradiated Si and its applicability for quantification of carbon. *Appl. Phys. Express.* 2018; 11: 041301.
9. Yakimov A.I., Kirienko V.V., Armbrister V.A., Dvurechenskii A.V. Hydrogen passivation of self-assembled Ge/Si quantum dots. *Semicond. Sci. Technol.* 2014; 29: 085011.
10. Зиновьев В.А., Кацюба А.В., Володин В.А., Зиновьева А.Ф., Черкова С.Г., Смагина Ж.В. и др. Атомная структура и оптические свойства слоев  $\text{CaSi}_2$ , выращенных на  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -подложках. *Физика и техника полупроводников* 2021; 55(9): 725-728.



## ПЛАЗМОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СТРУКТУРАХ С ОКОШЕЧНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ КРЕМНИЕВЫМ СЛОЕМ, ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ ИОНАМИ As<sup>+</sup>

А.И. Мухаммад<sup>1)</sup>, К.В. Чиж<sup>2)</sup>, В.Г. Плотниченко<sup>2)</sup>, В.А. Юрьев<sup>2)</sup>, П.И. Гайдук<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [ms.asjam@gmail.com](mailto:ms.asjam@gmail.com), [gaiduk@bsu.by](mailto:gaiduk@bsu.by)

<sup>2)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия;  
[chizh@kapella.gpi.ru](mailto:chizh@kapella.gpi.ru), [vyuryev@kapella.gpi.ru](mailto:vyuryev@kapella.gpi.ru), [v.plotnichenko@gmail.com](mailto:v.plotnichenko@gmail.com)

Методами Фурье-спектрометрии были исследованы экспериментальные спектры пропускания и отражения периодических структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si со структурированным (окошечным) поверхностным слоем Si, легированным ионами As<sup>+</sup>, в зависимости от горизонтальной геометрии поверхностного слоя. Установлено, что экспериментальные спектры пропускания и отражения находятся в хорошей корреляции с теоретическими спектрами, рассчитанными с помощью метода конечных разностей во времени. Показано, что период структуры при неизменном расстоянии между окнами влияет на спектр пропускания в диапазоне 2-8 мкм. Мы полагаем, что это может быть обусловлено плазмонными эффектами. Уровень поглощения структур с периодом 4 мкм и размером окна 2 мкм остается высоким во всем исследованном диапазоне (2-17 мкм), при этом разница между минимальным и максимальным значением не превышает 20%. Полоса поглощения с наибольшей интенсивностью для такой структуры наблюдается на длине волны 4 мкм и может быть объяснена возникновением плазмонных колебаний.

**Ключевые слова:** кремниевые структуры; Фурье-спектрометрия; спектры пропускания; ионное легирование; плазмонный резонанс.

## PLASMON ABSORPTION IN STRUCTURES WITH A WINDOW-LIKE SURFACE SILICON LAYER IMPLANTED WITH AS<sup>+</sup> IONS

A. Mukhammad<sup>1)</sup>, K. Chizh<sup>2)</sup>, V. Plotnichenko<sup>2)</sup>, V. Yuryev<sup>2)</sup>, P. Gaiduk<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
[ms.asjam@gmail.com](mailto:ms.asjam@gmail.com), [gaiduk@bsu.by](mailto:gaiduk@bsu.by)

<sup>2)</sup>Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,  
[chizh@kapella.gpi.ru](mailto:chizh@kapella.gpi.ru), [vyuryev@kapella.gpi.ru](mailto:vyuryev@kapella.gpi.ru), [v.plotnichenko@gmail.com](mailto:v.plotnichenko@gmail.com)

Experimental transmission and reflection spectra of Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si periodic structures with a window surface layer implanted with As<sup>+</sup> ions were studied by Fourier spectrometry. The dependence of the transmission and reflection curves on the period of the structure at a constant distance between the windows was studied. It is found that the experimental transmission and reflection spectra are in good correlation with the theoretical spectra calculated using FDTD modeling. It is shown that the period of the structure at a constant distance between the windows affects the transmission spectrum in the range of 2-8 μm. This may be due to plasmon effects. The level of absorption of structures with a period of 4 μm and a window size of 2 μm remains high in the entire studied range (2-17 μm), while the difference between the minimum and maximum values does not exceed 20%. The absorption band of the highest intensity for such a structure is observed at a wavelength of 4 μm. This may be due to plasmon effects. Due to the sufficiently uniform level of absorption in the wide range, such a structure can be used as an effective absorber.

**Keywords:** silicon structures; Fourier spectrometry; transmission spectra; ion doping; plasmon resonance.

### Введение

Сильнолегированные полупроводники могут использоваться в качестве плазмон-

ных материалов в области ближнего и среднего инфракрасного диапазона [1]. При этом положение пика плазмонного

резонанса зависит не только от размера полупроводниковой плазмонной структуры, но и от количества свободных носителей заряда в полупроводнике. Увеличения концентрации носителей заряда достаточно для достижения полупроводниками металлических свойств, а возможность вместе с уровнем легирования изменять и плазменную частоту, позволяет настраивать частоту плазмонного резонанса в нужном диапазоне [2]. В частности, для сдвига плазмонного пика в ИК-диапазон кремний должен быть легирован до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  -  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  [1]. Благодаря проявлению плазмонных эффектов, уровень поглощения ИК-излучения в структурах на основе высоколегированного кремния значительно увеличивается. Такие структуры могут использоваться в качестве поглотителей в чувствительных неохлаждаемых микроболометрах [3].

В настоящей работе методом Фурье-спектроскопии было проведено исследование экспериментальных спектров пропускания и отражения структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si в зависимости от периода поверхностного слоя при неизменном расстоянии между окнами.

### Материалы и методы

На рисунке 1 представлена модель исследуемой структуры. На кремниевой подложке были выращены слои SiO<sub>2</sub> (160 нм) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (152 нм). На нитрид кремния осаждался поликристаллический кремний толщиной 844 нм, после осаждения кремний был легирован ионами As<sup>+</sup> с дозой D=500 мкКл/см<sup>2</sup> и энергией E = 60 кэВ. С помощью фотолитографии в поверхностном слое кремния были вытравлены до слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> периодически расположенные квадратные окна размером ах а. Были изготовлены структуры с периодами окон 6-8 мкм при размере окон 2-4 мкм, а также структура с периодом 4 мкм и размером окна 2 мкм. Для активации примеси был проведен термический отжиг исследуемых структур в атмосфере азота при температуре 1050 °С в течении 60 мин.

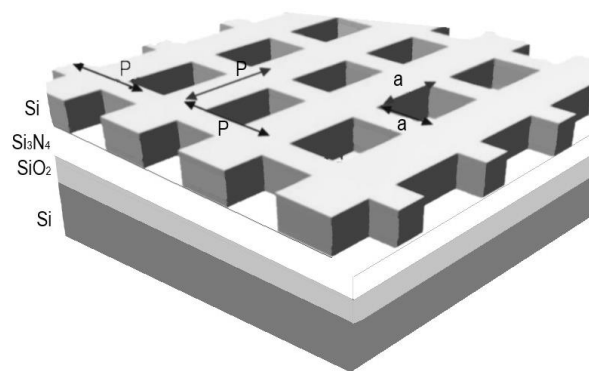


Рис. 1. Модель исследуемой структуры  
Fig. 1. Model of the structure

Спектры пропускания и отражения образцов измерялись с помощью спектрометра IFS-113v (Bruker) с прикрепленным к нему микроскопом IR Scope. В качестве эталонного образца при регистрации спектров отражения использовалось непрозрачное золотое зеркало. Спектры пропускания и отражения снимались с диафрагмой 200 мкм, накоплением 32 спектра и разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение было рассчитано как  $1 - A(\lambda) = R(\lambda) + T(\lambda)$ , где  $R(\lambda)$  - отраженное и  $T(\lambda)$  - прошедшее излучение. При анализе полученных результатов рассеяние не учитывалось. При этом в качестве поглощения анализировалось значение  $1 - A(\lambda)$ . Это означает, что меньшая сумма прошедшего и отраженного излучения дает больший уровень поглощения.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведены спектры отражения, пропускания и поглощения многослойной структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si с поверхностным слоем, представляющим собой периодически вытравленные окна в слое сильнолегированного кремния. В качестве поглощения рассматриваются значения  $1 - R - T$ .

Уровень пропускания указанной структуры не превышает 30%, наибольшее пропускание наблюдается в диапазоне до 9 мкм, при этом в диапазоне 3-4 мкм кривая пропускания возрастает с 10% до 22%, а в диапазоне 4-9 мкм - убывает с 22% до 7%. После 9 мкм уровень пропускания не

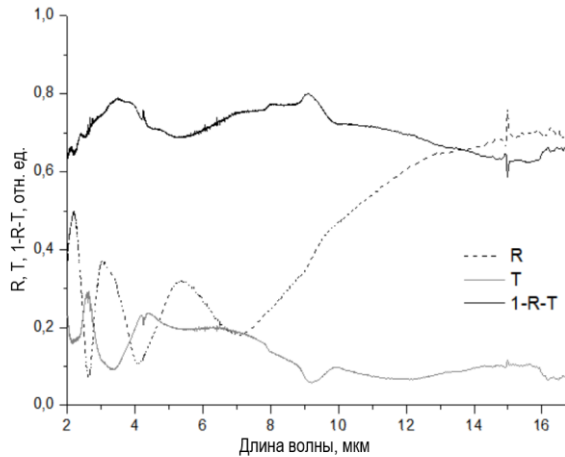


Рис. 2. Спектры отражения, пропускания и поглощения структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si с размером окон 2 мкм и периодом 4 мкм

Fig. 2. Reflection, transmission, and absorption spectra of the Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si structure with a window size of 2 microns and a period of 4 microns

превышает 10%. В целом экспериментальный спектр пропускания ведет себя аналогично спектрам, полученным с помощью теоретического моделирования [4]. В спектре отражения в диапазоне до 7 мкм можно заметить влияние интерференции, которое проявляется из-за многослойности структуры. Интерференция проявляется в виде чередующихся пиков и провалов [3]. В диапазоне 7-16 мкм уровень отражения возрастает от 20% до 75%. В длинноволновой области спектра преобладает проводимость на свободных носителях, поэтому коэффициент отражения увеличивается. [2]. Учитывая все вышесказанное, можно провести анализ спектра поглощения. Полоса поглощения на длине волны около 4 мкм возникает, вероятно, из-за периодичности структуры [4]. В диапазоне 6-9 мкм происходит, по видимому, классическое поглощение свободными носителями заряда [4]. Поглощение в этом диапазоне можно контролировать, изменяя уровень легирования кремния [2]. В диапазоне длин волн 9-10 мкм наблюдается небольшой пик поглощения, обусловленный, как мы полагаем, молекулярным резонансом диоксида кремния [2]. После 10 мкм уровень поглощения медленно уменьшается практи-

чески до 60%. Уровень поглощения данной структуры во всем исследуемом диапазоне не опускается ниже 60%.

На рисунке 3 приведены спектры пропускания структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si с разными периодами P = 6 мкм, P = 7 мкм, P = 8 мкм. При этом расстояние между окнами оставалось неизменным (4 мкм), а размер островков варьировался от 2 до 4 мкм.

В спектральном диапазоне от 2 мкм до 4 мкм уровень пропускания уменьшается от 50% до 20% для структуры с периодом 8 мкм и до 23% для структур с периодами 6 мкм и 7 мкм. На 4 мкм для всех структур наблюдается минимум пропускания. Далее уровень пропускания возрастает до пика, причем расположение и ширина пика на полувысоте зависят от значения периода структуры. При увеличении периода от 6 мкм до 8 мкм положение максимума пика сдвигается с 5 мкм до 6 мкм, а ширина на полувысоте возрастает до 2 мкм. Смещение этого пика в спектре пропускания в более длинноволновую область с увеличением периода структуры может указывать на проявление ее плазмонных свойств.

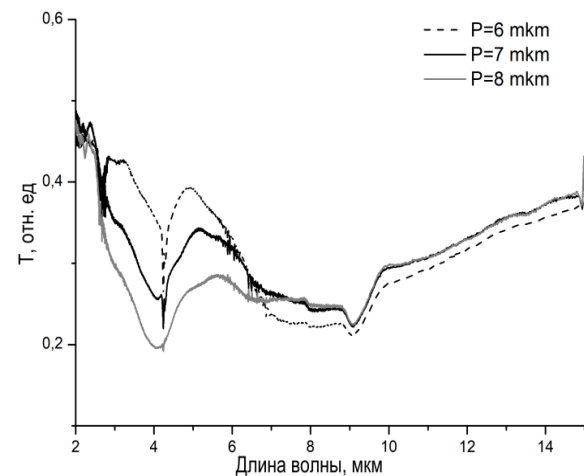


Рис. 3. Спектры пропускания структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si с периодами 6 мкм, 7 мкм, 8 мкм

Fig. 3. Transmission spectra of Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si structures with periods of 6 microns, 7 microns, and 8 microns

На длинах волн 7-16 мкм спектры пропускания всех структур ведут себя практически идентично. В диапазоне 6-9 мкм для всех кривых пропускания характерен

провал, который возникает, вероятнее всего, из-за увеличения поглощения свободными носителями. На длине волны 9 мкм наблюдается небольшой провал, связанный с кислородом в кремнии, а на более длинных длинах волн кривые пропускания линейно возрастают.

### Заключение

Таким образом, в работе были исследованы экспериментальные спектры пропускания и отражения периодических структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si в зависимости от горизонтальной геометрии поверхностного слоя. Показано, что размер окна и период структуры влияют на спектр пропускания в диапазоне 2-8 мкм. Также показано, что при увеличении периода структуры от 6 мкм до 8 мкм положение максимума пика пропускания сдвигается в более длинноволновую область вместе с увеличением ширины пика на полувысоте. Установлено, что экспериментальные спектры пропускания и отражения находятся в хорошей корреляции с теоретическими спектрами, полученными с помощью FDTD моделирования. Показано, что уровень поглощения структур с периодом 4 мкм и размером окна 2 мкм остается вы-

соким во всем исследованном диапазоне (2-17 мкм) с разницей между максимальным и минимальным значениями около 20%. Пик поглощения для такой структуры на длине волны может быть обусловлен плазмонными эффектами.

### Благодарности

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках проекта № T18P-190, а также гранта Министерства образования, финансовый номер № 728/12.

### Библиографические ссылки/ References

1. Naik G.V., Shalaev V.M., Boltasseva A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Advanced Material* 2013; 25(24): 1422-1447.
2. Gorgulu K., Gok A., Yilmaz M., Topalli K., Biyikli N., Okyay A.K. All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers. *Scientific reports* 2016; (6): 38589
3. Desouky M., Mahmoud A.M., Swillam A.M. Silicon based mid-IR super absorber using hyperbolic metamaterial. *Scientific reports* 2018; 8: 236.
4. Mukhammad A.I., Chizh K.V., Plotnichenko V.G., Yuryev V.A., Gaiduk P.I. Plasmonic-Enhanced Light Absorption in Periodic Silicon Structures: The Effect of Inter-Island Distance. *Semiconductors* 2020; 54(14): 1889-1892.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ

А.В. Павликов<sup>1, 2)</sup>, А.М. Шарафутдинова<sup>1)</sup>, А.М. Рогов<sup>3)</sup>, А.Л. Степанов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, 119991, ГСП-1, Москва, Россия, alfick2001@gmail.com

<sup>2)</sup>НИИ «Курчатовский институт», площадь Курчатова 1, 123182 Москва, Россия,  
pavlikov@physics.msu.ru

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, aanstep@kfti.knc.ru

Нанопористые слои Ge, сформированные имплантацией ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  с энергией  $E=30$  и  $40$  кэВ и дозами от  $9.3 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС). На основании данных КРС установлено, что полученные наноструктуры являются аморфными. Возбуждение КРС гелий-неоновым и аргоновым лазерами с интенсивностью более 300 Вт/см<sup>2</sup> приводит к нагреву и последующей локальной кристаллизации облученных областей. Обнаружена зависимость порогов кристаллизации от условий имплантации и длины волны зондирующего лазера. Максимальный порог кристаллизации достигается при использовании гелий-неонового лазера для слоев, имплантированных  $\text{Ag}^+$ , а минимальный - при исследовании аргоновым лазером образцов с  $\text{Cu}^+$ .

**Ключевые слова:** наноструктуры германия; ионная имплантация; СЭМ; КРС спектроскопия.

## DETERMINATION OF THE CRYSTALLINE VOLUME FRACTION IN GERMANIUM LAYERS IMPLANTED WITH SILVER AND COPPER IONS

Alexander V. Pavlikov<sup>1, 2)</sup>, Alfia M. Sharafutdinova<sup>1)</sup>, Alexey M. Rogov<sup>3)</sup>, Andrey L. Stepanov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University,  
1/2 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, alfick2001@gmail.com

<sup>2)</sup>National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia  
pavlikov@physics.msu.ru

<sup>3)</sup>Kazan Physical-Technical Institute FSC KSC RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia  
aanstep@kfti.knc.ru

Nanoporous layers of Ge were obtained by ion implantation of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^+$  with energies  $E = 30$  and  $40$  keV and doses from  $9.3 \cdot 10^{16}$  to  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. The obtained nanostructures were studied by scanning electron microscopy and Raman scattering. According to the results of Raman scattering, it was established that Ge nanostructures were amorphous. Irradiation of nanostructures with helium-neon and argon lasers with an intensity of more than 300 W/cm<sup>2</sup> leads to heating and subsequent local crystallization of the irradiated regions. The dependence of the crystallization thresholds on the conditions of implantation and the wavelength of the probe laser was found. The maximum crystallization threshold is reached when studying the layers implanted with  $\text{Ag}^+$  with a helium-neon laser, and the minimum when the samples implanted with  $\text{Cu}^+$  were treated with an argon laser.

**Keywords:** germanium nanostructures; ion implantation; SEM; Raman spectroscopy.

### Введение

Интерес к Ge, как к полупроводниковому материалу, находящему широкое применение в различных областях, достаточно высок [1]. Было показано, что Ge наноструктуры могут найти применение в качестве фотодетекторов [2], сенсоров [3], в

термоэлектрических устройствах [4], для создания металл-ионных аккумуляторов на основе анодов из Ge наноструктур [5].

В процессе данной работы проводилось исследование слоев Ge нанонитей, полученных в результате ионной имплантации кристаллической пластины  $c$ -Ge ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ . Ранее было показано, что им-

плантация ионами  $\text{Ag}^+$  таких пластин приводит к образованию пористого аморфного слоя ( $\text{Ag:PGe}$ ), губчатой структуры, состоящей из пересекающихся нанонитей [6]. В данной работе применяется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) для определения доли кристаллической и аморфной фазы в этих слоях. Зондирование поверхности имплантированного слоя  $\text{Ag:PGe}$  непрерывным лазером приводит к нагреву и локальной его кристаллизации [7]. В настоящем сообщении представлены новые данные по изменению фазового состава нанопористых слоев  $\text{Ag:PGe}$  и  $\text{Cu:PGe}$ .

### Материалы и методы исследования

В экспериментах в качестве подложек использовали полированные кристаллические пластины  $c\text{-Ge}$  с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ , в которые имплантировались ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  с энергией  $E=30$  и  $40$  кэВ, соответственно. Плотность тока в ионном пучке составила  $J=5$  мкА/см<sup>2</sup>, а дозы варьировались от  $9.3 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (табл. 1). Имплантация проводилась на ускорителе ионов ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемых подложек по методике, подробно описанной в [8].

Таблица 1. Дозовые характеристики образцов и пороги кристаллизации  
Table 1. Dose of the samples and crystallization thresholds

№	Образцы	Доза $D$ , ион/см <sup>2</sup>	Порог (кВт/см <sup>2</sup> ) $\lambda=488$ нм	Порог (кВт/см <sup>2</sup> ) $\lambda=633$ нм
1	Ag: PGe	$9.8 \cdot 10^{16}$	1.0	1.5
2		$1.2 \cdot 10^{17}$	1.0	1.5
3		$1.5 \cdot 10^{17}$	1.0	1.5
4	Cu: PGe	$9.3 \cdot 10^{16}$	0.3	1.0
5		$1.2 \cdot 10^{17}$	0.3	1.0
6		$1.5 \cdot 10^{17}$	1.0	1.0

Для исследования морфологии сформированных слоев были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin.

Исследования методом КРС проводились на микроамановском спектрометре Horiba LabRAM HR-800. В качестве возбуждающего излучения использовались гелий-неоновый ( $\text{He-Ne}$ ) ( $\lambda=632.8$  нм) и аргоновый ( $\text{Ar}^+$ ) ( $\lambda=488.0$  нм) лазеры с максимальной мощностью до 6 мВт при минимальном радиусе пятна 3 мкм. Дифракционная решетка монохроматора (1800 ш/мм) обеспечивала спектральное разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$  в красной и  $2 \text{ см}^{-1}$  в зеленой областях спектра. В процессе измерений интенсивность лазерного излучения ( $I_{\text{laser}}$ ) изменялась от 0.3 до 3 кВт/см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены снимки СЭМ-изображения слоев Ge, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ .

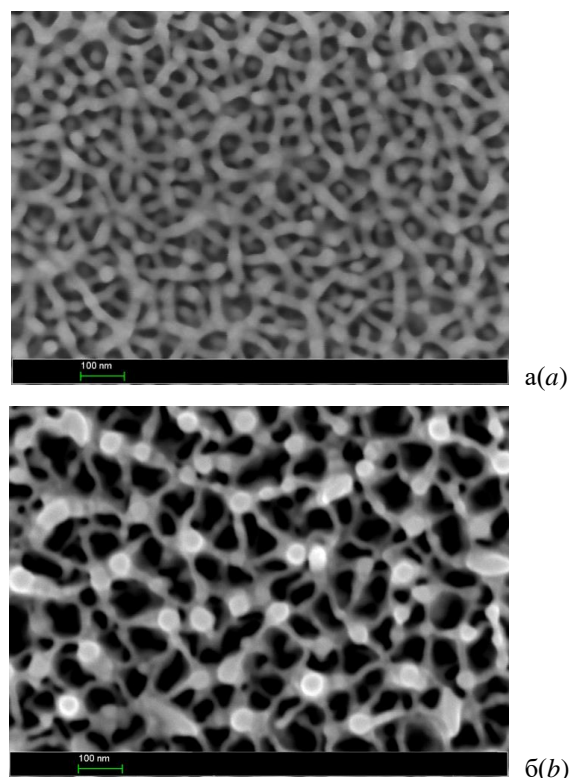


Рис. 1. СЭМ изображения пористых слоев: а –  $\text{Ag:PGe}$ ; б –  $\text{Cu:PGe}$

Fig. 1. SEM images of implanted layers: a –  $\text{Ag:PGe}$ ; b –  $\text{Cu:PGe}$

Результаты исследований, проведенные методом КРС, подтвердили полученные ранее результаты для слоев  $\text{Ag:PGe}$  [7] в том, что нитевидные Ge наноструктуры, созданные ионной имплантацией, являются



ся аморфными (*a*-Ge). Данное заключение следует из наличия в КРС спектрах образцов полосы с максимумом при  $280\text{ см}^{-1}$ , характерной для *a*-Ge [7]. Полоса была зарегистрирована при минимальной интенсивности возбуждающего лазерного излучения  $0.3\text{ кВт/см}^2$ .

При повышении  $I_{laser}$  до  $1.5\text{ кВт/см}^2$  в КРС в спектрах появляется пик в районе  $295\text{ см}^{-1}$ , типичный для нанокристаллов Ge (*nc*-Ge). Наличие пика свидетельствует о сильном локальном нагреве и вызванной этим частичной кристаллизации слоя Ag:PGe под действием зондирующего лазерного излучения. После достижения максимальной  $I_{laser}$  были повторно выполнены измерения спектров при уменьшении  $I_{laser}$ . Данные КРС измерения показали необратимость структурных изменений в пористом слое Ag:PGe нанонитей, т.е. сохранение его кристалличности.

Исследование образцов Cu:PGe методом КРС также показало, что при минимальной величине  $I_{laser}=0.3\text{ кВт/см}^2$  структура образца аморфная (рис. 2). Повышение  $I_{laser}=1.0\text{ кВт/см}^2$  так же, как и в случае Ag:PGe, приводило к частичной кристаллизации слоев Cu:PGe. В этом заключается качественное подобие экспериментальных результатов для всех образцов Ag:PGe и Cu:PGe.

Для количественного определения доли кристаллической и аморфной фазы в настоящей работе было проведено разложение формы спектральной КРС линии на вклады от этих двух фаз. Оценки доли кристаллической фазы позволили количественно определить пороговые значения  $I_{laser}$ , приводящие к локальной кристаллизации образцов 1-6 (табл. 1).

Анализ порогов локальной кристаллизации показал, что при возбуждении КРС He-Ne ( $\lambda=633\text{ нм}$ ) лазером это значение выше для образцов Ag:PGe, чем для образцов Cu:PGe (рис. 3а). При возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda=488\text{ нм}$ ) пороги были выше для Ag:PGe, чем для Cu:PGe в образцах с малыми дозами, и совпали для

образцов с максимальной дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  (рис. 3б).

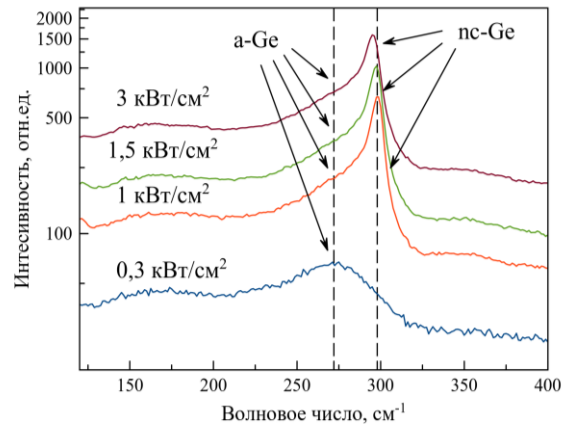
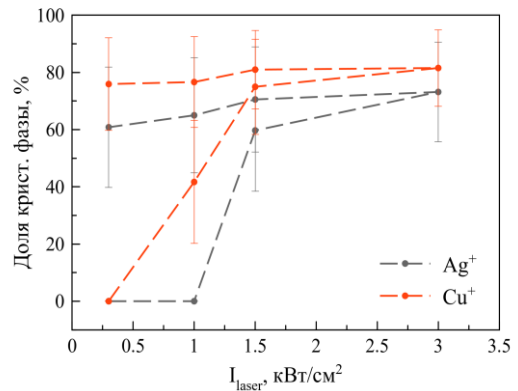
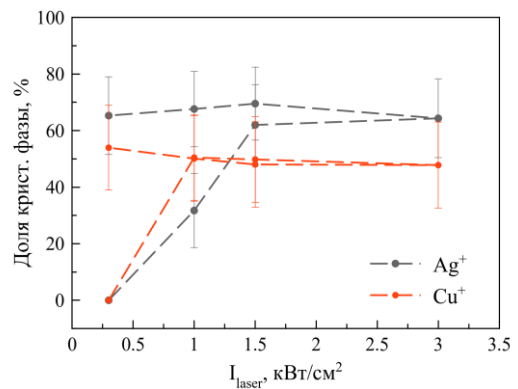


Рис. 2. Спектры КРС образца Cu:PGe №6 при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda=488\text{ нм}$ )  
Fig. 2. Raman spectra of sample No. 6 under an argon laser excitation ( $\lambda=488\text{ нм}$ )



а(а)



б(б)

Рис. 3. Изменение доли кристаллической фазы в образцах Ag:PGe и Cu:PGe №3 и 6, при возбуждении лазером с длиной волны: а –  $\lambda=633\text{ нм}$ , б –  $\lambda=488\text{ нм}$

Fig. 3. Crystalline volume fraction change in samples Ag:PGe and Cu:PGe No. 3 and 6 under laser excitation with a wavelength of: а –  $\lambda=633\text{ нм}$ , б –  $\lambda=488\text{ нм}$

## Заключение

Таким образом, в данной работе было проведено исследование Ge, имплантированного ионами металла. Анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе показал, что слои представляют нитевидные наноструктуры Ge. Согласно данным КРС, полученным при интенсивности возбуждения менее  $0.3 \text{ кВт/см}^2$ , имплантированные слои являются аморфными. Зондирование лазером при большей интенсивности приводит к нагреву и далее к локальной кристаллизации. Кристаллизация происходит при достижении определенного порогового значения  $I_{\text{laser}}$ , которое, как показали данные исследования, зависит от условий имплантации и длины волны зондирующего лазера. Максимальный порог кристаллизации достигается при исследовании He-Ne лазером слоев Ag:PGe, а минимальный при исследовании аргоновым лазером слоев Cu:PGe.

## Библиографические ссылки/ References

1. Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices. *Materials Today* 2007 Nov; 10(11): 53.
2. Sett S., Ghatak A., Sharma D., Kumar G.V.P. & Raychaudhuri A.K. Broad Band Single Germanium Nanowire Photodetectors with Surface Oxide-Controlled High Optical Gain. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018; 122: 8564-8572.
3. Seravalli L., Ferrari C. & Bosi M. Germanium Nanowires as Sensing Devices: Modelization of Electrical Properties. *Nanomaterials* 2021; (11): 507.
4. Kim J. et al. Thermoelectricity in semiconductor nanowires. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2013; (7): 767-780.
5. Wang L. et al. Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy* 2019; (11): 46-60.
6. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V., Osin Y.N. Porous germanium formed by low energy high dose  $\text{Ag}^+$ -ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
7. Pavlikov A.V., Rogov A.M., Sharafutdinova A.M., Stepanov A.L. Raman study of germanium nanowires formed by low energy  $\text{Ag}^+$  ion implantation. *Vacuum* 2021; 184: 109881.
8. Rogov A., Gumarov A., Tagirov L., Stepanov A., Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Communications* 2019; (16): 57- 60.

## АДСОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/СЕРЕБРО НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.Ю. Панарин<sup>1)</sup>, А.В. Абакшонок<sup>2)</sup>, С.Н. Терехов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>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

<sup>2)</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
ул. Ф. Скорины 36, 2200141 Минск, Беларусь, nura2007@tut.by

Синтезирован композит на основе гидроапатита, модифицированного наночастицами серебра (ГА)Ag. Методом адсорбционной иммобилизации на поверхности стеклянных подложек сформированы плазмонные наноструктуры (ГА)Ag и исследованы их структурные и спектральные свойства. Изучено влияние модификации поверхности стекла полимерами на однородность сформированного на ней покрытия из частиц (ГА)Ag. Показана важная роль спиртовых добавок в растворе (ГА)Ag для получения однородных плазмонных пленок, которые могут использоваться в качестве ГКР-активных субстратов.

**Ключевые слова:** плазмонные пленки; наночастицы; гидроксиапатит; серебро.

## ADSORPTION IMMOBILIZATION NANOCOMPOSITE HYDROXYAPATITE/SILVER AT THE GLASS SUBSTRATES

A.Yu. Panarin<sup>1)</sup>, A.V. Abakshonok<sup>2)</sup>, S.N. Terekhov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,

a.panarin@ifanbel.bas-net.by, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
36 F. Skarina Str., 220141 Minsk, Belarus, nura2007@tut.by

Using glucose as a reducing agent, a hydroxyapatite-silver (HA)Ag nanocomposite was synthesized. A study of the structural and optical properties of the nanocomposite has been carried out. Plasmon coatings on the surface of glass substrates were formed by the adsorption immobilization method. It is shown that during the formation of nanostructures on an unmodified glass surface, inhomogeneous nanostructured films are obtained. The technique of formation of plasmonic films from (HA)Ag particles is optimized. The effect of polymers, as well as the viscosity of colloidal solutions of a nanocomposite (HA)Ag, on the properties of a plasmonic coating has been investigated. The important role of modification of a glass surface with polyethyleneimine in the formation of homogeneous plasmonic coatings is demonstrated. It has been shown that the presence of alcohol additives in an aqueous (HA)Ag solution promotes the formation of homogeneous plasmonic films which can be used as SERS-active substrates.

**Keywords:** plasmonic films; nanoparticles; hydroxyapatite; silver.

### Введение

Наноструктурированные слои благородных металлов (серебра и золота) на твердотельных подложках-носителях, активно используются в качестве высокоэффективных плазмонных материалов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-активных субстратов). Формирования таких слоев может осуществляться различными методами: напыление, электрохимическое осаждение и др. К числу наиболее универсальных методик создания плазмонных покрытий

относится адсорбция металлических наночастиц (НЧ) из их коллоидного раствора на диэлектрической подложке – адсорбционная иммобилизация. Данная методика позволяет управлять степенью заполнения поверхности частицами, равномерностью и однородностью их расположения, что существенно влияет на воспроизводимость спектров ГКР, точность полученных результатов анализа и, следовательно, на возможности практического применения метода.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены адсорбционные свойства НЧ благородных металлов, а также факторы, влияющие на формирование на их основе плазмонных покрытий [1, 2]. В частности, на морфологию наноструктур может оказывать существенное влияние так называемый эффект «кофейных колец» [3, 4], который заключается в том, что при высыхании капли раствора, наночастицы на поверхности подложки располагаются не равномерно, а концентрируются на ее краях.

Однородность плазмонного покрытия зависит от ряда факторов, например, формы НЧ [5], типа растворителя, его температуры, скорости испарения. Для улучшения однородности пленок используются различные методики [1]. Для предотвращения образования «кофейных колец» используют ограничивающее кольцо из гидрофобного материала. В коллоидный раствор предлагается также вводить водорастворимые полимеры, которые имеют заряженные группы, эффективно связывающие НЧ посредством кулоновского взаимодействия [6, 7], высушивать образцы в атмосфере этанола/метанола, охлаждать подложку-носитель.

Целью данной работы было исследование факторов, влияющих на получение упорядоченных слоев нанокompозита гидроксиапатит/серебро - (ГА)Ag, которые формируются методом адсорбционной иммобилизации при нанесении раствора на поверхность стеклянных подложек.

Интерес к формированию плазмонных структур на основе гидроксиапатита, модифицированного наночастицами серебра связан с перспективами использования таких структур в качестве ГКР-активных субстратов. Недавно при измерении спектров ГКР катионного Си-порфирина, адсорбированного на поверхности пленок из (ГА)Ag, нами был обнаружен необычный эффект, заключающийся в росте уровня сигнала ГКР [8]. В литературе сообщения

об увеличении интенсивности линий ГКР в процессе регистрации спектров ранее не встречались. Изучение свойств ГКР-активных субстратов на основе (ГА)Ag и перспектив их практического применения требует оптимизации условий формирования из данного нанокompозита однородных плазмонных пленок.

### Материалы и методы исследования

Нанокompозит гидроксиапатит/серебро получали путем восстановления нитрата серебра глюкозой в водном растворе  $\text{NaHCO}_3$ , содержащем цитрат натрия в условиях ультразвуковой обработки (Elmasonic S 30 H, Германия) в течение 3 ч. Полученные частицы (ГА)Ag отделяли от компонентов среды синтеза методом центрифугирования, промывали дистиллированной водой, затем водным раствором цитрата натрия и в нем же диспергировали осадок.

Плазмонные наноструктуры для ГКР формировали на стеклянных подложках методом адсорбционной иммобилизации [9]. Предварительно стекла выдерживали в растворе пираньи ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  7:4), промывали и прокачивали при  $\sim 110^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Размер и форму частиц (ГА)Ag оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии («JIM-100SX», Япония) а также сканирующей электронной микроскопии Hitachi-S4800. Спектры экстинкции коллоидных растворов и пленок нанокompозита ГА(Ag) измеряли на спектрометре Cary 500 Scan.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано ПЭМ изображение частиц нанокompозита ГА(Ag). Видно, что отдельные НЧ серебра располагаются на торцах овальной частицы гидроксиапатита. То есть, с каждой частицей ГА связана одна НЧ серебра, которая имеет размер примерно 20-25 нм.

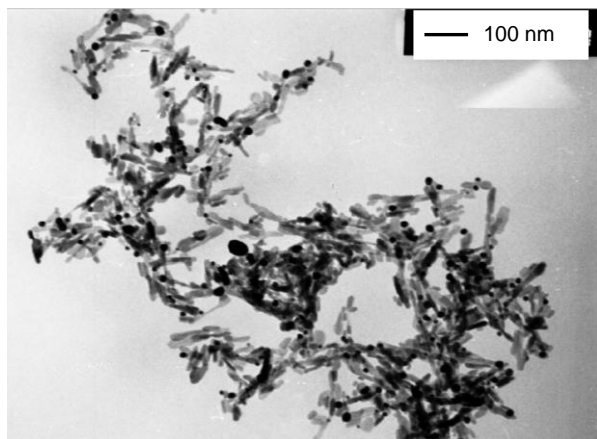


Рис. 1. Структура нанокompозита ГА(Ag) полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Fig. 1. Structure of nanocomposite HA(Ag) obtained with transmitted electronic microscope

Оптимизация условий формирования однородных плазмонных пленок из нанокompозита ГА(Ag) проводилась в два этапа. На первом этапе исследовалось влияние способов модификации полимерами поверхности стекла на качество пленок ГА(Ag), осажденных на них из водного раствора. Далее изучалось влияние вязкости раствора ГА(Ag), которая варьировалась путем изменения количеством спиртовых добавок.

Для формирования пленок (ГА)Ag использовались стеклянные подложки размером  $\sim 10 \times 20$  мм, которые предварительно выдерживали 45 мин в растворе полимера для активизации поверхности. Затем на высушенный образец наносили 150 мкл (ГА)Ag и оставляли высыхать.

Для обработки стеклянной поверхности были взяты полимеры полиэтилинимин (ПЭИ) и 3-аминопропил триметоксисилан (АПТМОС), которые, согласно литературным данным, хорошо адсорбируются на поверхности серебра и способствуют формированию однородных покрытий [10, 11].

Для оценки однородности пленок спектры экстинкции регистрировали в трех различных участках поверхности каждого образца, удаленных друг от друга примерно на 5 мм. При этом падающее излучение не захватывало область «кофейных

колец». На рис. 2 показано влияние модификации поверхности стеклянных подложек на спектры экстинкции осажденных на них покрытий из (ГА)Ag.

Из рис. 2 А видно, что интенсивность экстинкции в разных участках поверхности достаточно сильно отличается.

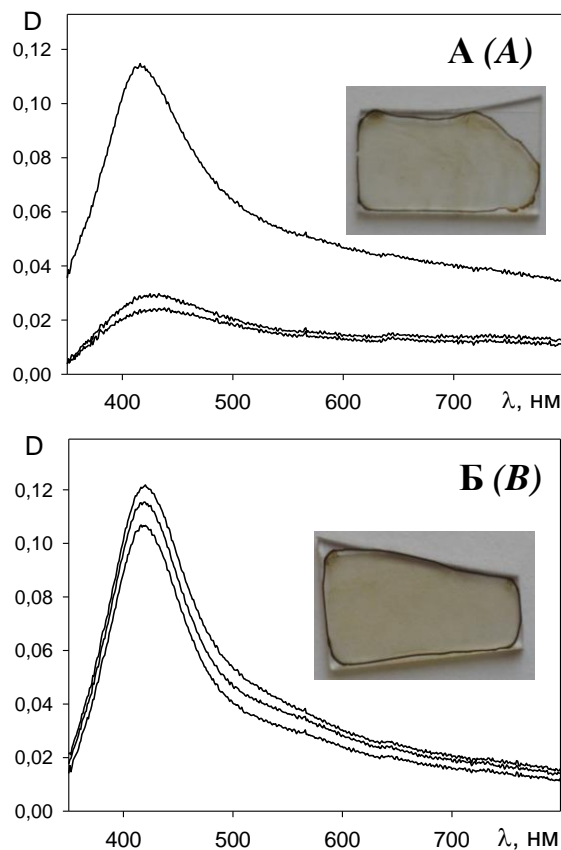


Рис. 2. Спектры экстинкции пленок (ГА)Ag в трех областях поверхности образца: А- сформированных на немодифицированной поверхности стекла; на модифицированной ПЭИ-2 кДа. На вставках приведены фотографии образцов

Fig. 2. Extinction spectra of (HA)Ag films in three areas of the sample surface: A- formed at the unmodified glass surface; B – at the surface modified with PEI-2 kDa. The inserts show photo of the samples

На фото образца наблюдается неравномерная окраска. Это означает, что при адсорбционной иммобилизации (ГА)Ag на немодифицированной поверхности формируется неоднородное покрытие. В то же время, при модификации поверхности стеклянной подложки ПЭИ (м.м. 2 кДа) формируется достаточно равномерно окрашенная пленка из частиц (ГА)Ag. Спектры экстинкции таких образцов (рис.

2 Б) характеризуются равномерным сигналом (отклонение интенсивности не превышает 10 %), что подтверждает равномерность плазмонной пленки.

Были также исследованы подложки стекла, модифицированные с использованием полимера 3-аминопропил триметоксисилана (АПТМОС). При последовательной обработке стеклянной поверхности сначала ПЭИ-2 кДа, затем АПТМОС плазмонное покрытие получалось достаточно неоднородным, что могло быть связано с плохой смачиваемостью стекла для данного типа модификации, при которой капля плохо растекалась по поверхности подложки. В случае обработки стеклянных подложек одновременно ПЭИ-2 кДа и АПТМОС получались довольно специфические образцы: поверхность была покрыта толстой и клейкой пленкой, при исследовании спектральных свойств которой возникали сложности.

Нами было исследовано также влияние вязкости раствора ГА(Ag), из которого осаждалась пленка на модифицированную поверхность стеклянной подложки. Вязкость варьировалась путем изменения количеством спиртовых добавок. Наличие этанола в золе НЧ позволяет уменьшить поверхностное натяжение водного раствора. При этом смесь не будет стягиваться к краям образца, что приведет к более однородному распределению частиц по поверхности.

Для формирования пленок (ГА)Ag использовались стеклянные подложки, поверхность которых была модифицирована ПЭИ-2 кДа. Каждую подложку разрезали на две части (~10x20 мм). Одна половинка использовалась в качестве контроля. На вторую наносили 150 мкл водно-спиртовой смеси композита (ГА)Ag. После чего образец оставляли высыхать несколько часов на воздухе. Было приготовлено 6 типов образцов с различным содержанием этанола: 0, 10, 20, 30, 40 и 50%. Во всех образцах концентрация ГА(Ag) была одинаковой.

На рис. 3 показано влияние содержания

этанола в водных растворах (ГА)Ag на спектры экстинкции сформированных из них плазмонных покрытий на поверхности стеклянных подложек.

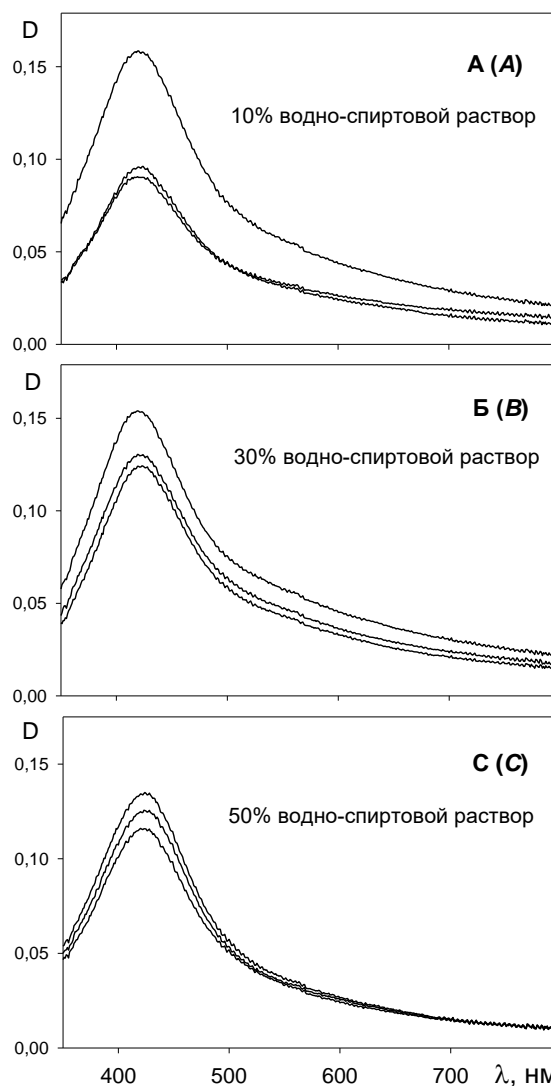


Рис. 3. Спектры экстинкции пленок (ГА)Ag: А - осажденных из водно-этанольной смеси 90%-10%; Б - 70% - 30%; С - 50% - 50%

Fig.3. Extinction spectra of (HA)Ag films: А - formed from water-ethanol mixture 90%-10%; В - 70% - 30%; С - 50%- 50%

Для оценки однородности пленок спектры регистрировали в трех различных участках поверхности каждого образца. Из рисунков видно, что количество спиртовой добавки влияет на качество плазмонных пленок. Наиболее однородные пленки получаются из растворов с высоким содержанием этанола (50%).



## Заключение

В работе исследованы свойства плазмонных пленок из нанокompозита (ГА)Ag, сформированных методом адсорбционной иммобилизации на стеклянных подложках. Установлено, что для получения однородных плазмонных наноструктур (ГА)Ag требуется предварительная модификация поверхности стеклянных подложек. Наилучшая однородность покрытия получается при использовании водного раствора полимера ПЭИ-2 кДа. Другие способы модификации стеклянных подложек (АПТМОС, ПЭИ+АПТМОС) также дают хороший результат при иммобилизации (ГА)Ag из водных растворов. Однако при использовании водно-спиртового раствора (ГА)Ag свойства покрытий не всегда воспроизводимы.

Использование добавки этилового спирта в раствор (ГА)Ag позволяет получать более однородные пленки, по сравнению со 100% водным раствором. Таким образом, наиболее однородные образцы получаются при модификации поверхности подложек ПЭИ-2 кДа с последующим осаждением НЧ (НА)Ag из водно-этанольного раствора (~ 40-50%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20-021) и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (Задание 1.8).

## Библиографические ссылки / References

1. Rivero P.J., Garcia J.A., Quintana I., Rodriguez R. Design of Nanostructured Functional Coatings by Using Wet-Chemistry Methods. *Coatings* 2018; 8(76): (1-35).

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. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 1997; 389: 827-829.

4. Hu H., Larson R.G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B*. 2002; 106: 1334-1344.

5. Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature* 2011; 476: 308-311.

6. Cui L., Zhang J., Zhang X., Huang L., Wang Z., Li Y., et al. Suppression of the Coffee Ring Effect by Hydrosoluble Polymer Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012; 4: 2775-2780.

7. Shakila V., Pandian K. Preparation of gold nanoislands on various functionalized polymer-modified glass and ITO for electrochemical characterization of monolayer assembly of alkanethiols. *J Solid State Electrochem.* 2007; 11: 296-302.

8. S.N. Terekhov, A.Yu. Panarin, A.V. Abakshonok, A.N. Eryomin, A. S. Yegorov, P. Mojzes. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates. In "Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015" (V.I. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C.H. Kam, Eds.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore; 2015. 488-491.

9. 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.

10. Gao C., Guo T., Ye X.S., Zhang H. F., Liu H.N., Wu, Z.J Adsorption of Silver Nanoparticles on Modified Surfaces. *Key Engineering Materials* 2015; 645-646: 75-79.

11. Howarter J.A., Youngblood J.P. Surface modification of polymers with 3-aminopropyltriethoxysilane as a general pretreatment for controlled wettability. *Macromolecules* 2007; 40(4): 1128-1132.

## ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ CO<sup>+</sup> КРЕМНИИ

В.П. Попов, С.М. Тарков, В.А. Антонов, А.К. Гутаковский, В.И. Вдовин, И.Е. Тыщенко  
*Институт физики полупроводников СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 13,  
630090 Новосибирск, Россия, popov@isp.nsc.ru, tarkov\_sm1984@isp.nsc.ru, ava@isp.nsc.ru,  
gut@isp.nsc.ru, vivdodin@isp.nsc.ru, tys@isp.nsc.ru*

Протонная изоляция полупроводников за счет большой плотности радиационных дефектов применялась для изготовления радиочастотных устройств на арсениде галлия. Недостатком метода является низкая термическая стабильность в кремнии. Наноразмерные включения широкозонных полупроводников и диэлектриков (антиточки) формируют вместо нестабильных радиационных дефектов в окрестностях гетерограниц изгибы запрещенной зоны кремния, подобные области пространственного заряда (ОПЗ) в p-n переходе, без подвижных носителей заряда. Термостабильность изоляции доказана на примере синтеза наноразмерных преципитатов карбида (SiC) и диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) в низкоомном (~1 Ом·см) кремнии Чохральского (Cz-Si) n- и p-типа при имплантации молекулярных ионов CO<sup>+</sup> с энергией ~100 кэВ, флюенсом ~(1-3)×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и последующем отжиге при температурах ~1100°C.

**Ключевые слова:** кремний; имплантация CO<sup>+</sup>; диоксид и карбид кремния; изоляция.

## THERMAL STABILITY OF HIGH-RESISTANCE LAYERS IN CO<sup>+</sup> ION-IMPLANTED SILICON

V.P. Popov, S.M. Tarkov, V.A. Antonov, A.K. Gutakovsky, V.I. Vdovin, I.E. Tyschenko  
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia,  
popov@isp.nsc.ru, tarkov\_sm1984@isp.nsc.ru, ava@isp.nsc.ru, gut@isp.nsc.ru,  
vividodin@isp.nsc.ru, tys@isp.nsc.ru*

Proton isolation in semiconductors due to the high density of radiation defects was used for the manufacture of radio frequency (RF) devices based on gallium arsenide. The disadvantage of the method is that it cannot be used in silicon RF CMOS integral technology due to its low thermal stability. We created nanoscale inclusions of wide-band semiconductors and dielectrics (anti-dots) instead of unstable radiation defects. The anti-dots form bends of the silicon band gap in the vicinity of the heterointerfaces, similar to the insulating layer in the p-n junction, and guarantee the absence of mobile charge carriers. The thermal stability of the insulation is proved by the example of the synthesis of nanoscale precipitates of carbide (SiC) and silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) in low-resistance (~1 Ohm·cm) Czochralsky (Cz-Si) n- and p-type silicon by implantation of molecular CO<sup>+</sup> ions with an energy of ~100 keV, a fluence of ~(1-3) 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>, and subsequent annealing at temperatures of ~1100°C. The formed local high-resistance layer with anti-dots ~ 2 microns thick was preserved in the Si substrate during the manufacturing of CMOS logic cells and optoelectronic phase shifters. The mobility of charge carriers in the active regions of these devices practically did not differ from the initial one, both for silicon-on-insulator (SOI) structures and for bulk silicon wafers.

**Keywords:** silicon; CO<sup>+</sup> implantation; silicon dioxide; silicon carbide; insulation.

### Введение

Эффективность компенсации проводимости подложки кремния в радиочастотных интегральных схемах (РЧ ИС) впервые была продемонстрирована Ву и др. [1] в 2000 году. Они смогли увеличить удельное сопротивление приповерхностного слоя объемной подложки Si с 10 Ом·см до 1 МОм·см, используя высокоэнергетичную имплантацию протонов с энергией E = 10 МэВ и полным флюенсом

$\Phi = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Основным недостатком метода являлась невозможность его использования в промышленных масштабах из-за термической нестабильности высокоомного слоя выше 400°C. Поднять температурную стабильность удалось на тонкопленочных структурах с использованием аморфных слоев кремния после имплантации ионов аргона Ar<sup>+</sup>, но только для подавления эффекта паразитной проводимости вдоль слоя SiO<sub>2</sub> на высокоом-

ной подложке бестигельного кремния FZ Si [2]. Температурная стабильность при этом выросла незначительно [3], но оптимизация параметров энергии - флюенса позволили фирме IBM внедрить похожую технологию в производство RF IC с проектными нормами 180 нм [4].

Для уменьшения паразитной связи сигналов межсоединений (cross-talk) в фотонных и радиочастотных интегральных схемах на структурах кремний-на-изоляторе (SOI) часто используют подложки кремния с высоким удельным сопротивлением (HR), а также с дополнительным поликремниевым слоем, обогащенным ловушками (TR) [5]. Стоимость таких подложек обычно намного выше, чем у стандартных пластин SOI. Более того, качество HR-кремния большого диаметра все еще хуже, чем у кремния Чохральского. Еще одним способом уменьшения радиочастотной связи с подложкой является увеличение толщины или пористости захороненного оксида (BOX). Однако такой подход приводит к снижению теплопроводности и перегреву ИС. Чтобы преодолеть это препятствие, диэлектрическая постоянная оксида  $\epsilon$  может быть уменьшена вместо увеличения его физической толщины. Использование диэлектриков на основе пористых органосиликатных стекол  $\text{SiO}_x\text{CyHz}$  (OSG) с низким значением  $\epsilon \sim 2.2-2.5$  является обычным подходом для производства СБИС КМОП ИС. При таком низком значении  $\epsilon$  большое количество атомов углерода и нанопор еще больше снижает теплопроводность, если использовать подобный материал в качестве BOX в структурах SOI, что нежелательно для современных 10 нм проектных норм.

Кроме того, гетероструктуры «кремний-на-изоляторе» (SOI), созданные методом Smart Cut<sup>®</sup>, содержат водород в концентрации несколько ат.%. Часть водорода образуется в результате реакций сращивания и окисления кремния на гетерогранице. Этот эффект, наряду с имплантированным водородом, диффундирую-

щим от области скола к границе сращивания, приводит к образованию блистеров и отслаиванию ультратонких слоев кремния и изолятора при высокотемпературном отжиге [6]. Избыточные атомы водорода не являются проблемой при отжигах стандартных SOI структур с захороненным оксидом (BOX) толщиной  $d_{\text{BOX}} \geq 100$  нм, который является хорошим геттером. Но для толщин диэлектрика  $d_{\text{BOX}} \sim 10-40$  нм необходим другой поглотитель.

Целью настоящей работы являлась демонстрация возможности связывания избыточного водорода дефектами в подложке, в BOX и в слое SOI, созданными с помощью имплантации молекулярных ионов  $\text{CO}^+$  (COII). Эти дефекты одновременно формируют высокоомные слои, что делает возможным применение таких структур в составе SOI СБИС для радиочастотной части интегральных схем.

### Эксперимент

Геттерирование подвижных атомов водорода и компенсация проводимости как в 500 нм слое SOI, так и в подложке у границы BOX при помощи углеродных и оксидных преципитатов в кремнии применялось при изготовлении структур кремний-на-изоляторе (SOI) для уменьшения плотности блистеров и микроотверстий в слое SOI, в том числе в локальных областях. Геттеры COII создавались облучением на имплантере IBS-200 исходных и окисленных пластин кремния ионами  $\text{CO}^+$  и  $\text{N}_2^+$  с энергией  $E = 90$  и  $200$  кэВ флюенсами  $\Phi = (5-35) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при  $T_{\text{imp}} = 100-300^\circ\text{C}$  и угле падения  $7^\circ$  в подложки и донорные пластины до внедрения ионов  $\text{H}_2^+$  ( $E=120$  кэВ), сращивания (бондинга) и термически индуцированного скалывания методами SmartCut<sup>®</sup> и DeleCut [7]. Соответствующие SOI структуры обозначены как S-SOI и D-SOI. Доля тока ионов  $\text{N}_2^+$  в пучке оценивалась по отношению токов атомарных ионов  $I_{\text{N}^+}/I_{\text{C}^+} \sim 1.5\%$ , что соответствует интегралу концентрации азота в Si [8].

Пробеги ионов  $H^+$  с энергией 60 кэВ, а также  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$  при энергии 200 кэВ для молекулярных ионов с массой  $m = 28$  а.е.м. составляли 550, 247, 244 и 265 нм, соответственно. Это обеспечивало геттерирование водорода дефектами или в переносимом (приборном) слое Si толщиной ~300 нм, или на аналогичной глубине в кремниевой подложке за (behind) термическим окислом BOX при последующих отжигах в печи (FA) или быстрых термических обработках (RTA). Слои кремния в SOI структурах затем утончались последовательными операциями хлорного окисления при 1100°C / травливания (O/E) окисленного слоя в 1% растворе HF до толщин SOI слоев 50-200 нм. Подобный геттер формировался также в подложках SOI структур имплантацией ионов  $CO^+$  и  $N_2^+$  с энергией 90 и 200 кэВ в термически окисленные подложки Si через слой  $SiO_2$  толщиной от 40 до 350 нм до бондинга (рис. 1). В  $SiO_2$  пробеги ионов при энергиях  $E < 100$  кэВ практически совпадают с пробегами в кремнии. Часть кремниевых пластин для контрольных SOI структур была без COI геттера.

Перед сращиванием в вакууме поверхности пар пластин кремния проходили обработку в ВЧ плазме азота и кислорода в течение 60 с. Перенос слоев Si с пластин (100) КЭФ 4.5 Ом·см ( $(3-6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), имплантированных водородом, на 100 мм окисленные подложки кремния с 50 нм слоем термически выращенного диоксида кремния  $SiO_2$  на поверхности, проводился по технологии, использующей прямое сращивание в вакууме при температуре ~100°C для увеличения площади сращивания [7]. При термическом скалывании ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) происходил перенос слоя Si/ $SiO_2$  или Si на кремниевую подложку. SOI пластины подвергались последовательной термообработке в атмосфере аргона и кислорода при температурах 650-1100°C (FA and RTA) и пошаговому (step-by-step) O/E утончению слоя кремния. Толщины всех слоев SOI структур контролировались методом спектральной эл-

липсометрии (СЭ) после всех этапов термообработок.

Структурные свойства и состав слоев определялись методами энергодисперсионной спектроскопии СЭМ EDX рентгеновских фотонов и просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения X-ПЭМ образцов на микроскопах FEI Titan и JEM2000FX (рис. 1, 2).

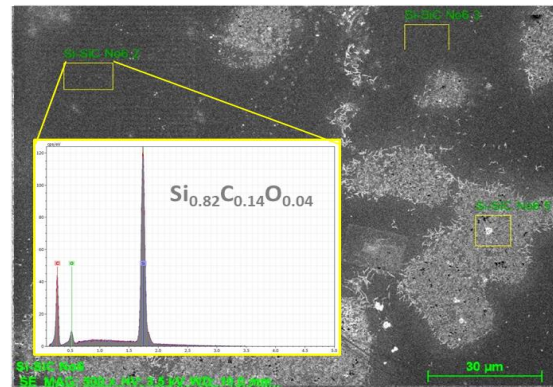


Рис. 1. СЭМ микроизображение с данными EDX для  $Si_xC_yO$  прослойки на подложке Si в левом желтом поле с атомами 15 ат.% C и 5 ат.% O после травления слоя  $SiO_2$  COI толщиной 300 нм в разбавленной кислоте HF с пятнами растрова  
Fig. 1. The SEM microimage with EDX data for the  $Si_xC_yO$  interlayer on the Si substrate in the left yellow box with 15 at.% C and 5 at.% O atoms after the 300 nm thickness  $SiO_2$  COI layer etching in the diluted HF acid with the etching spots

Детальные профили распределения атомов примесей в слоях структур SOI определялись методом вторичной ионной масс-спектрометрии отрицательно заряженных ионов на установке TOF.SIMS 5 (IONTOF), распыленных первичными ионами  $Cs^+$  с энергией 1 кэВ.

Электрофизические свойства Si подложек и SOI структур определялись в мезаструктурах из CV и Ван-дер-Пау измерений, а также сток-затворных характеристик псевдо-МОП SOI транзисторов с вольфрамовыми электродами-зондами на расстоянии 100 мкм и радиусом острия 20 мкм с силой прижима 60 г в качестве сток-истоковых контактов и (back gate) затвором, которым являлась подложка кремния с омическим контактом.

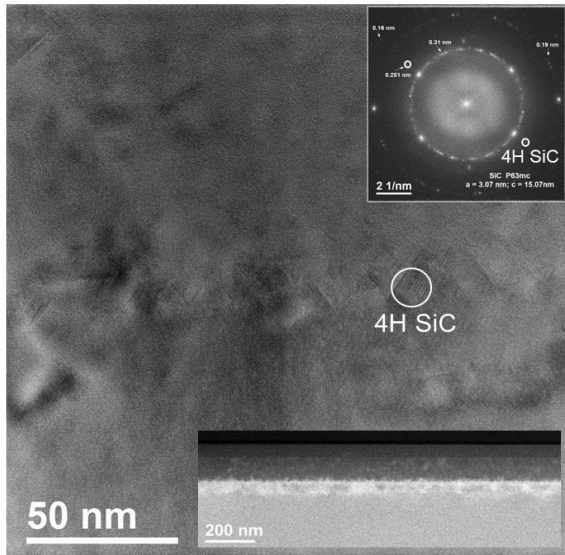


Рис. 2. ВРЭМ микроизображение слоя Si с 4H SiC преципитатами (муар) в сильно нарушенной решетке Si после СОИ с энергией  $E = 90$  кэВ, флюенса  $F = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отжига  $1100^\circ\text{C}$ , 1 час. На вставках Fast Fourier Transform (FFT) вверх и СОИ слой толщиной 250 нм внизу  
Fig. 2. HRTEM microimage of COI layer and 4H SiC precipitates (moire) in the highly disordered Si lattice after COI with energy  $E = 90$  keV, fluence  $F = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and annealing at  $1100^\circ\text{C}$  during 1 hour. In the insets the Fast Fourier Transform (FFT) image (upper) and 250 nm COI layer (bottom)

### Результаты и их обсуждение

Три пика атомов С при имплантации флюенсом  $F = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рис. 1), вероятно, связаны с его сегрегацией при движении фронта твердофазной рекристаллизации при низко- и высокотемпературных отжигах захороненного аморфизованного слоя Si, который после имплантации флюенсом  $\text{CO}^+$   $F = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  расширяется до поверхности (рис. 2, нижняя вставка). Движение фронта рекристаллизации при отжиге зависит от концентрации примесей. В пользу этого предположения говорит как подобный углероду  $^{12}\text{C}$ , но слабо выраженный трехгорбый профиль распределения атомов  $^{16}\text{O}$ , имплантированного совместно с  $^{12}\text{C}$  в молекулярном ионе  $\text{CO}^+$ , так и пики азота  $^{14}\text{N}$ , что свидетельствует о совместной имплантации ионов  $\text{N}_2^+$  с ионами  $\text{CO}^+$ , а также об их преципитации с атомами углерода. 5-10 нм выделения SiC наблюдаются как в 3С кубической, так и в 4Н гексагональной

фазе (рис. 2). Интегрирование по профилям концентраций углерода и кислорода для имплантации через тонкий слой BOX дает слоевую концентрацию  $0.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $0.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1), соответственно, что указывает на 10% потерь углерода и 60% для кислорода.

В слоях  $\text{SiO}_2$  толщиной 300 нм атомы С преимущественно мигрируют к гетерограницам, не оставаясь на глубине пробега в диоксиде кремния (рис. 3).

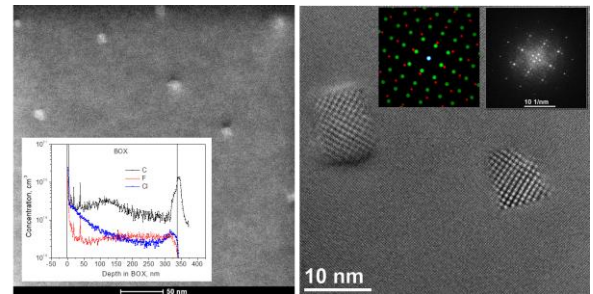


Рис. 3. ПЭМ и ВРЭМ микроизображения подложки Si с 3C SiC преципитатами (белые кластеры и черный муар) на границе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  после СОИ с энергией  $E = 90$  кэВ, флюенса  $F = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отжига  $1100^\circ\text{C}$ , 1 час и удаления слоя  $\text{SiO}_2$  в 1% HF. На вставках внизу ВИМС профили примесей в 300 нм слое  $\text{SiO}_2$  [8] иверху Fast Fourier Transform (FFT) вместе с расчетной FFT моделью эпитаксиального роста фазы 3C SiC на (100) Si  
Fig. 3. TEM and HREM microimages of the Si substrate with 3C SiC precipitates (white clusters and black moires) at the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface after COI with energy  $E = 90$  keV, fluence  $F = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , and annealing  $1100^\circ\text{C}$ , 1 hour and removal of the  $\text{SiO}_2$  layer in 1% HF. In the inserts below, the SIMS profiles of impurities in the 300 nm  $\text{SiO}_2$  layer and the Fast Fourier Transform (FFT) at the top, together with the calculated FT model of the epitaxial growth of the 3C SiC phase by (100) Si

В 300 нм слое  $\text{SiO}_2$  остается не более  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  слоевой концентрации углерода, и около  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  на каждой границе BOX. Согласно данным спектроскопическим измерениям в процессе утончения слоя Si от 500 до 200 нм окислением при  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода и травлением диоксида кремния под слоем BOX вырастает промежуточный слой  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}$  толщиной 4-5 нм, который медленно травится в HF. Уход атомов С из слоя BOX и формирование зародышей SiC на гетерограницах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  также кор-



релирует с данными [9, 10]. Атомы С обладают высокой подвижностью в SiO<sub>2</sub> [9]. Избыточный кислород при температурах 650-1100°C легко связывается с атомами С и может быстро диффундировать к границам ВОХ в форме высокоподвижных С-О комплексов. Преципитаты SiC и SiO<sub>2</sub> формируют вблизи себя ОПЗ, подобные изолирующему слою в р-п переходе, без подвижных носителей заряда (табл. 1).

Табл. 1. Удельное сопротивление листа (Ом/с) как для геттера СОП (энергия ионов CO<sup>+</sup> E = 90 кэВ и флюенс F = 1.0·10<sup>16</sup>см<sup>-2</sup>), так и для обратной стороны пластин n- и р-типа Чохральского после термической обработки FA при 1100°C в течение 1 ч  
Table 1. The sheet resistivity (Ohm/sq.) for both the СОП getter (CO<sup>+</sup> ion energy E = 90 keV and fluence F = 1.0·10<sup>16</sup>см<sup>-2</sup>) side and backside of Czochralsky n- and p-type wafers after the FA thermal treatment at 1100°C during 1 hour.

Сторона пластины <sup>а)</sup>	n-тип 0.5-1.0	n-тип 5-10	p-тип 0.3-0.6	p-тип 10-20
СОП слой	1914	3320	3400 <sup>б)</sup>	4200
Обратная сторона	193	165	170	230

<sup>а)</sup>Whole wafer thickness 470 μm; <sup>б)</sup>CO<sup>+</sup> ion energy E = 200 keV and fluence F = 2.5·10<sup>16</sup>см<sup>-2</sup> after the RTA at 800-1000°C during 30 s.

Кривые C-V после отжига при 1100°C указывают на низкую концентрацию носителей заряда у поверхности и их сильную зависимость от флюенса (рис. 4а) и частоты (рис. 4б). При больших смещениях или частотах, когда реализуются условия обогащения или инверсии, емкость структуры определяется суммой пространственных зарядов на границе кремния и СОП слоя.

Наблюдаемые отрицательные токи стока в SOI псевдо-МОП транзисторах после быстрых (30 с) и низкотемпературных (800°C) отжигов обусловлены утечкой в подложку через дефекты слоя SiO<sub>2</sub> (рис. 5а). Образование канала транзистора в режиме накопления электронов подавляется ОПЗ в обратном смещенном р-п (i-n) переходе между SiO<sub>2</sub> и подложкой n-Si.

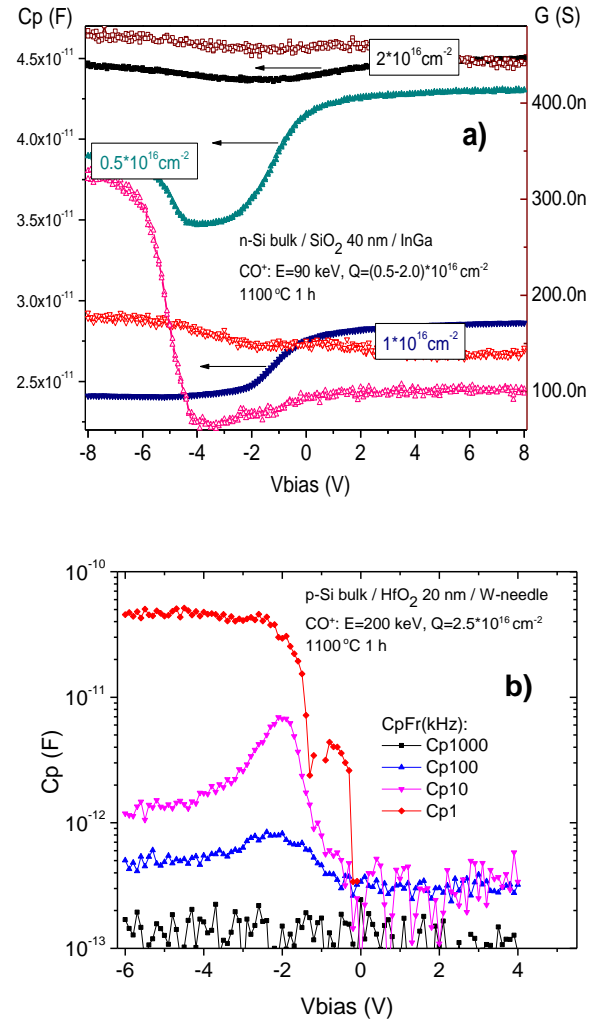


Рис. 4. Кривые C-V (залитые) и G-V (открытые символы), измеренные на частоте 10 кГц для трех различных флюенсов F = 0.5, 1, 2x10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, имплантированных ионами CO<sup>+</sup> с энергией E = 90 кэВ подложке n-Si через слой SiO<sub>2</sub> (40 нм) и отжиг при 1100°C в течение 1 часа (а), Кривые C-V, измеренные на разных частотах, но для подложки Si типа р с 20 нм HfO<sub>2</sub>, имплантированной ионами CO<sup>+</sup> с энергией E = 200 кэВ и флюенс F = 0.5, 1, 2x10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (б)

Fig. 4. C-V (filled symbols) and G-V (open symbols) curves measured at 10 kHz frequency for three different fluences F = 0.5, 1, 2x10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, implanted by CO<sup>+</sup> ions at energy E = 90 keV into the n-Si substrate through the SiO<sub>2</sub> layer (40 nm) and annealed at 1100°C during 1 hour (a), C-V curves measured at different frequencies, but for the p-type Si substrate with 20 nm HfO<sub>2</sub>, implanted by CO<sup>+</sup> ions at the energy E = 200 keV and fluence F = 2.5x10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (b)

## Заключение

Методами ВИМС и ПЭМ показано формирование преципитатов SiC и SiO<sub>2</sub> в



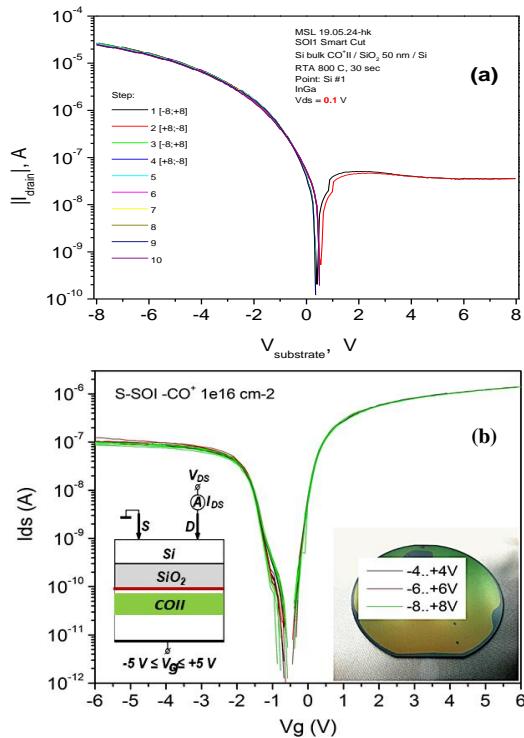


Рис. 4. Токи утечки стока-затвора через слой в структурах псевдо-МОП-транзисторов n-типа (500 нм Si и 40 нм SiO<sub>2</sub> слоев) S-SOI (a), переходные характеристики псевдо-МОП-транзисторов S-SOI n-типа (180 нм Si и 40 нм SiO<sub>2</sub>) после дополнительного отжига при 1100°C в течение 5 ч (b). На вставках схема измерений и изображение S-SOI

Fig. 4. The drain-gate leakage currents through the BOX layer in the n-type pseudo-MOSFET (500 nm Si and 40 nm BOX layers) of S-SOI (a), The transient characteristics of S-SOI n-type pseudo-MOSFET structures (180 nm Si and 40 nm SiO<sub>2</sub>) after the additional anneal at 1100 °C for 5 h (b). In the insets the measurement scheme and the S-SOI photoimage

имплантированным ионами CO<sup>+</sup> кремнии. COI<sup>+</sup> слой обеднен носителями заряда за счет области пространственного заряда в подложке Si. Диод-подобные токи утечки через CO<sup>+</sup> имплантированный слой SiO<sub>2</sub> формируются дефектами внутри скрытого SiO<sub>2</sub> и в ОПЗ подложки Si. Термостабильность области пространственного заряда подтверждается измерениями C-V и I-V характеристик на вертикальных мезоструктурах после отжигов при T = 1100°C в течение нескольких часов. COI<sup>+</sup> слои перспективны для применения в СВЧ интегральных схемах вместо дорогостоящих пластин HR-TR SOI с центрами захвата

носителей заряда в слое поликремния между подложкой и скрытым оксидом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-29-03031\_мк).

#### Библиографические ссылки/ References

1. Wu Y., Chin A., Shih K., Wu C., Liao C., Pai S., and Chi C. Fabrication of very high resistivity Si with low loss and cross talk. *IEEE Electron Device Letters* 2000; 21(9): 442-444.
2. Jansman A., J. van Beek, M. van Delden, Kemmeren A., A. den Dekker, and Widdershoven F. Elimination of accumulation charge effects for high resistive silicon substrates. In the *33rd Conference on European Solid-State Device Research, ESSDERC '03*, (Estoril, Portugal), 16-18 Sept 2003; 3-6.
3. Posada G., Carchon G., Soussan P., Poesen G., Nauwelaers B., and Raedt W.D. Ar implantation, a passivation technique for high-resistivity silicon within the MCM-D technology. In *The 1st European Microwave Integrated Circuits Conference EuMIC 2006*, (Manchester, UK), 10-13 Sept 2006; 21-24.
4. Botula A., Joseph A., Slinkman J., Wolf R., He Z.-X., Ioannou D., et al. A thin-film SOI 180nm CMOS RF switch technology. in *IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, SiRF '09*, (San Diego, CA), 19-21 Jan 2009; 1-4.
5. Scheen G., Tuyvaerts R., Rack M., Nyssens L., Rasson J., Nabet M., Raskin J-P. Post-process porous silicon for 5G applications. *Sol. State Electron.*, 2019; 168(6): 107719.
6. Vincent S., Radu I., Landru D., Letertre F., and Rieutord F. A model of interface defect formation in silicon wafer bonding. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94(5): 101914.
7. Tyschenko I.E., Popov V.P. Silicon-on-insulator structures produced by ion-beam synthesis and hydrogen transfer. In: *Advances in semiconductor nanostructures*. Ed. by Alexander V. Latyshev, Anatoliy V. Dvurechenskii, Alexander L. Aseev. Elsevier, 552 p., 2017; 409-436.
8. Popov V.P., Tarkov S.M., Tikhonenko F.V., Antonov V.A., Tyschenko I.E., Simakin S.G., Rudenko K.V. Thermally robust high-resistance layers on low-resistance silicon synthesized by molecular CO<sup>+</sup> ion implantation. *Phys. Stat. Sol. A* 2021; 202300109.
9. Ribas E., Boudinov H., Maltez R.L. Ion beam synthesis of SiC on Si toward the radiation damage free limit. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2019; 445: 34-40.
10. Mizuno T., Omata Y., Kanazawa R., Iguchi Y., Nakaba S., Aoki T., Sasaki T. Nano-SiC region formation in (100) Si-on-insulator substrate: Optimization of hot-C<sup>+</sup>-ion implantation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018; 57: 04FB03.

## ДИФФУЗИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ГЕРМАНИЯ ИЗ SiO<sub>2</sub> В КРЕМНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ SiGe

И.Е. Тыщенко<sup>1)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2)</sup>, В.А. Володин<sup>1)</sup>, В.П. Попов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский пр. 53, 119991 Москва, Россия

tys@isp.nsc.ru, roma@lebedev.ru, volodin@isp.nsc.ru, popov@isp.nsc.ru

Изучена диффузия атомов германия, имплантированных в захороненный слой SiO<sub>2</sub> структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) в зависимости от температуры и длительности отжига. Имплантация ионов Ge<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ дозой 8·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> проводилась в термически выращенные пленки SiO<sub>2</sub> на кремниевой монокристаллической подложке Si с последующим переносом на SiO<sub>2</sub> пленки кремния. Толщина слоя КНИ варьировалась от 600 до 35 нм. Отжиг проводился при температурах 900-1100 °С в течение 30 или 180 мин. Показано, что при температуре отжига ниже 1100 °С практически весь Ge сосредоточен в области имплантации в слое SiO<sub>2</sub>. Начиная с T = 1100 °С, профиль германия начинает смещаться к поверхности SiO<sub>2</sub>. С ростом длительности отжига от 30 до 180 минут наблюдается диффузия Ge в пленку верхнего кремния на глубину около 300 нм. Обнаружено формирование фазы Ge и SiGe после отжига при температуре 1100 °С. Установлено, что стехиометрический состав и пространственное распределение новой фазы зависит от толщины пленки верхнего кремния и длительности отжига.

**Ключевые слова:** SiGe; ионная имплантация; диффузия; полупроводник-на-изоляторе.

## ION IMPLANTED GERMANIUM DIFFUSION FROM SiO<sub>2</sub> in Si AND SiGe PHASE FORMATION

Ida Tyschenko<sup>1)</sup>, Roman Khmel'nitsky<sup>2)</sup>, Vladimir Volodin<sup>2)</sup>, Vladimir Popov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>A. V. Rzhzanov Institute of Semiconductor physics, Russian Academy of Science, Siberian  
Branch, 13 Lavrentyev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2)</sup>P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,  
53 Leninsky Ave., 119991 Moscow, Russia,

tys@isp.nsc.ru, roma@lebedev.ru, volodin@isp.nsc.ru, popov@isp.nsc.ru

The diffusivity of Ge atoms ion-implanted in the buried SiO<sub>2</sub> layers of silicon-on-insulator (SOI) structures was investigated as a function of annealing temperature and annealing time. Ge<sup>+</sup> ions at the energy of 40 keV to the dose of 8·10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> were implanted in the SiO<sub>2</sub> films thermally-grown on the monocrystalline silicon substrates followed by hydrogen transfer of Si films on the SiO<sub>2</sub>. The thicknesses of the transferred Si films were ranged from 35 to 640 nm. Subsequent annealing was carried out at a temperature of 900-1100 °C for 30 min or 180 minutes. Secondary ion mass spectrometry, Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy on the cross section were used to study the performed structures. It was obtained that at the temperature below 1100 °C, almost all Ge atoms were localized in the ion-implantation region in the SiO<sub>2</sub> layer. Beginning from T = 1100 °C, the Ge atom profile shifted toward the top SiO<sub>2</sub> surface. As the annealing duration increased from 30 to 180 min, the Ge diffusion in the top Si film to the depth of about 300 nm was observed. The formation of Ge or SiGe phase was detected after annealing at the temperature of 1100 °C. It was established that both the stoichiometric composition and depth distribution of the synthesized phases depend on the top silicon layer thickness as well as on the annealing time.

**Keywords:** SiGe; ion implantation; diffusion; semiconductor-on-insulator.

### Введение

В последние два десятилетия создание и исследование свойств пленок SiGe на кремниевых и диэлектрических подложках вызывает все больший интерес иссле-

дователей [1]. Этот интерес обусловлен целым рядом преимуществ этого материала по сравнению с пленками монокристаллического или аморфного кремния, которые делают его перспективным с точ-

ки зрения практического применения в микро- и оптоэлектронике. Пленки SiGe обладают более высокими, по сравнению с кремнием, значениями подвижности носителей зарядов. Это обеспечивает более качественные сток-затворные характеристики транзисторов, созданных на их основе [2]. Другое преимущество SiGe связано с более высоким значением коэффициента поглощения в инфракрасной области спектра, что делает привлекательным этот материал для создания солнечных элементов, а также сенсоров и светодиодов ближнего ИК-диапазона [1, 3].

Электрические и оптические свойства пленок SiGe могут изменяться в достаточно широком диапазоне в зависимости от их стехиометрического состава, уровня легирования, а также от степени кристалличности материала [3].

В настоящее время большинство методов создания пленок SiGe являются низкотемпературными методами. В силу неустойчивости структурных свойств таких пленок при последующем высокотемпературном отжиге, существуют ограничения дальнейшего их использования в текущей кремниевой технологии, в которой одной из стандартных технологических операций является высокотемпературный отжиг. Поэтому поиск новых методов создания пленок SiGe остается весьма перспективной задачей.

Ранее было показано, что атомы Ge, имплантированные в пленки SiO<sub>2</sub>, сегрегируют при высокотемпературном отжиге к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> и встраиваются в положения, когерентные с положениями атомов Si в решетке кремния [2]. При умеренных временах отжига на границе раздела растет слой Ge нанометровой толщины, ориентированный решеткой кремния [2]. Увеличение длительности отжига сопровождается срывом эпитаксиального роста сплошного слоя германия и распадом пленки на островки. Одной из причин этого эффекта называлось истощение источника германия за счет его диффузии в пленку кремния. Однако до

сих пор этот процесс оставался неизученным. Поэтому целью данной работы является исследование процессов диффузии атомов Ge, имплантированных в захороненный слой SiO<sub>2</sub> КНИ структуры, и формирования фазы SiGe в зависимости от температуры и длительности отжига и толщины пленки верхнего слоя кремния.

### Результаты и их обсуждение

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением 10-20 Ом·см ориентации (100). Сначала на первой пластине кремния с помощью термического окисления в атмосфере влажного кислорода при  $T = 1100^\circ\text{C}$  был выращен слой SiO<sub>2</sub> толщиной ~330 нм. Выращенные пленки SiO<sub>2</sub> подвергались имплантации ионов Ge<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ дозой  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Используемым параметрам ионов соответствовали средний проективный пробег ~50 нм и концентрация в максимуме распределения на уровне 5 ат.%. Затем во вторую пластину кремния проводилась имплантация ионов водорода H<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 130 кэВ дозой  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . После этого первую и вторую пластины соединяли имплантированными сторонами, и при температуре 450°C в вакууме проводилось расслоение по слою, имплантированному водородом и перенос слоя кремния толщиной около 640 нм. Таким образом, были сформированы КНИ пластины с отсеченным слоем кремния толщиной ~640 нм и захороненным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ~330 нм, имплантированным ионами Ge<sup>+</sup> вблизи границы сращивания Si/SiO<sub>2</sub>. После этого КНИ пластина была разрезана на образцы прямоугольной формы, часть из которых подвергалась многоступенчатому анодному окислению. В результате были сформированы структуры с толщиной отсеченного КНИ слоя 180 нм, 70 нм, 50 нм и 35 нм. Последующий отжиг образцов проводился при температуре 900-1100 °C в течение 30 и 180 минут в потоке паров жидкого азота.

Исследования пространственного распределения атомов германия проводились методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке CAMECA IMS-4F. Распыление участка площадью  $200 \times 200$  мкм проводилось пучком ионов  $O_2^+$  с энергией 3 кэВ. Анализ распыленной компоненты проводился из центральной части размером около  $100 \times 100$  мкм. Измерение топографии поверхности в области вытравленных кратеров выполнялось методом оптической интерференционной профилометрии на установке Zygo NewView 5000.

Структурные свойства образцов исследовались методом высокоразрешающей электронной микроскопии на поперечном срезе (ХТЕМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Исследования проводились на микроскопе JEM-4000 с разрешением 0.2 нм при ускоряющем напряжении 250 кВ. Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны  $\sim 514.5$  нм при комнатной температуре. Размер пятна зондирующего луча составлял 10 мкм. Мощность лазерного луча на поверхности образца составляла 2 мВт. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления  $\langle 011 \rangle$  кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ . Используемая запрещенная геометрия позволяла максимально подавить рассеяние света от кремниевой подложки.

На рисунке 1 представлены профили распределения атомов  $^{74}\text{Ge}$  в КНИ структурах с толщиной верхнего слоя кремния 640 нм после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (Рис. 1а) и  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (Рис. 1б) и 180 мин (Рис. 1с). Из рисунка видно, что после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  практически весь германий

сосредоточен на глубине средних пробегов ионов  $\text{Ge}^+$  в  $\text{SiO}_2$ , и лишь небольшая его часть диффундирует как в глубь пленки  $\text{SiO}_2$ , так и к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  с последующим проникновением в слой верхнего кремния на глубину не более 30 нм. Увеличение температуры отжига до  $1100^\circ\text{C}$  сопровождается усилением диффузии  $\text{Ge}$  в глубь  $\text{SiO}_2$  с последующей его аккумуляцией на границе раздела с подложкой. Но доминирующая его часть диффундирует к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Из рисунка 1б видно, что при температуре отжига  $1100^\circ\text{C}$  возрастает глубина проникновения германия в слой КНИ. Она составляет около 200 нм. Увеличение времени отжига до 180 мин приводит к тому, что практически весь имплантированный германий перераспределяется из области имплантации в слой верхнего кремния.

При анализе диффузии атомов  $\text{Ge}$  в слой  $\text{Si}$  необходимо учитывать тот факт, что коэффициент диффузии германия в кремнии ( $D_{\text{Ge/Si}}$ ) почти на 2 порядка величины больше, чем его коэффициент диффузии в  $\text{SiO}_2$  ( $D_{\text{Ge/SiO}_2}$ ). Согласно результатам работы [4],  $D_{\text{Ge/Si}} = 7.55 \cdot 10^3 \exp(-5.08 \text{ eV/kT})$ , а  $D_{\text{Ge/SiO}_2} = 8.9 \cdot 10^{-3} \exp(-3.9 \text{ eV/kT})$ . При температуре  $1100^\circ\text{C}$   $D_{\text{Ge/Si}} = 1.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $D_{\text{Ge/SiO}_2} = 4.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ . Поэтому пространственное распределение атомов  $\text{Ge}$  в  $\text{Si}$  можно описать как диффузию из ограниченного источника в полуограниченное тело. Действительно, оценка коэффициента диффузии германия, полученная из экспериментального профиля рис. 1с, дает величину  $2.69 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к известному значению, полученному в работе [4].

ХТЕМ анализ созданных структур показал, что после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  никаких включений ни в слое  $\text{SiO}_2$ , ни на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  не наблюдается. Как было нами ранее показано в работе [2], формирование нанокристаллов в пленке  $\text{SiO}_2$  происходит лишь после отжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . На рисунке 2 представлены электронно-

микроскопические изображения поперечных срезов КНИ структур с имплантированным ионами  $\text{Ge}^+$  слоем  $\text{SiO}_2$ , отожженных при температурах  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 и 180 минут. Изображение, полученное в режиме высокого разрешения от соответствующей КНИ структуры после 30-минутного отжига (рис. 2а) показывает отсутствие нанокристаллов в слое  $\text{SiO}_2$ , но при этом наблюдается формирование промежуточного слоя на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  толщиной около 1.3 нм, когерентного с пленкой отсеченного кремния. Увеличение длительности отжига приводит к образованию кристаллических куполов на границе сращивания (рис. 2б), решетка которых также когерентна с решеткой пленки верхнего кремния. Характерные размеры куполов составляли около 10 нм в основании и около 3.5 нм высотой.

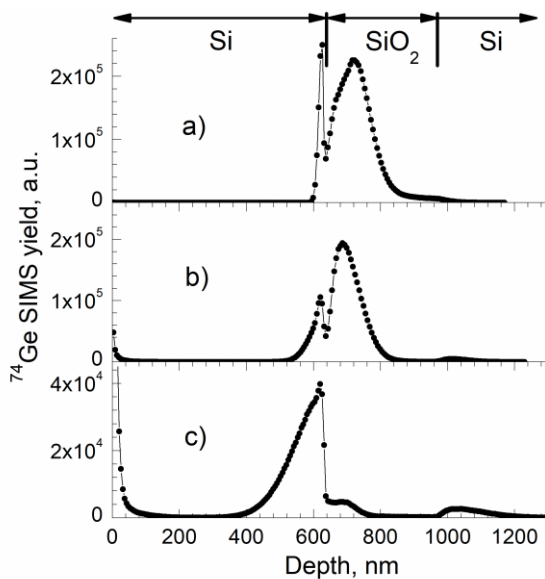


Рис. 1. Профили распределения ионно-имплантированных в  $\text{SiO}_2$  атомов  $^{74}\text{Ge}$  ( $E = 40$  кэВ,  $D = 8 \cdot 10^{15}$  ион/ $\text{cm}^2$ ) в КНИ структурах: а – после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин; б – отжига при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , 30 мин; в – отжига при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , 180 мин

Fig. 1. The ion-implanted Ge deep distribution in the SOI structures ( $E = 40$  keV,  $D = 8 \cdot 10^{15}$  ion/ $\text{cm}^2$ ): а – after annealing at  $T = 900^\circ\text{C}$  for 30 min; б – after annealing at  $T = 1100^\circ\text{C}$  for 30 min; в – after annealing at  $T = 1100^\circ\text{C}$  for 180 min

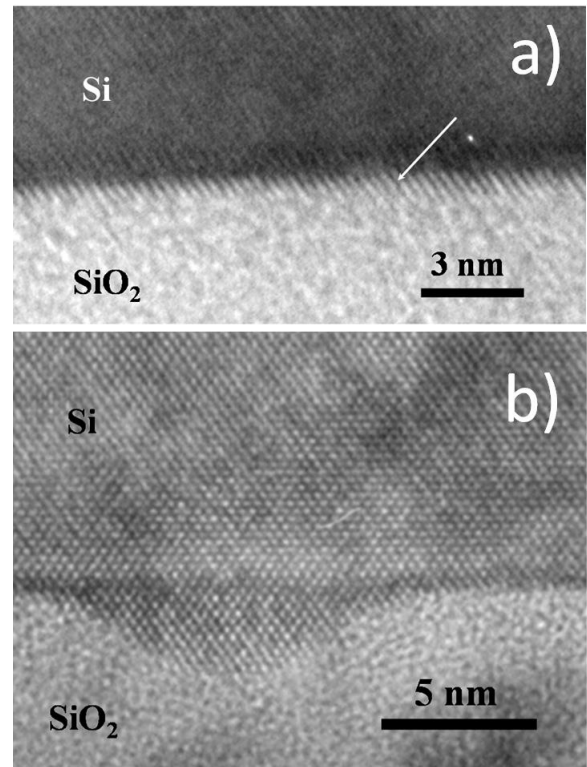


Рис. 2. ХТЕМ изображение поперечного среза КНИ структур с имплантированным ионами  $\text{Ge}^+$  слоем захороненного  $\text{SiO}_2$  после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение (а) 30 и (б) 180 минут  
Fig. 1. XTEM image of the cross-section SOI structures with the Ge ion-implanted  $\text{SiO}_2$  layer after annealing at the temperature of  $1100^\circ\text{C}$  for (a) 30 min and (b) 180 min

Анализ состава формирующейся за счет диффузии атомов Ge из оксида кремния фазы проводился методом КРС в пленках КНИ, которые были подвергнуты перед отжигом анодному окислению с последовательным удалением окисленных слоев, в результате чего их толщина доходила до 35-180 нм. На рисунке 3 представлены спектры КРС образцов с толщиной слоя КНИ 180 нм и 35 нм после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и 180 мин. Из рисунка видно, что спектры различаются как в зависимости от толщины слоя кремния, так и от длительности отжига. В спектре структур с относительно толстой (180 нм) пленкой Si после отжига в течение 30 мин наблюдается пик на частоте около  $300\text{ cm}^{-1}$ , который обычно ассоциируется с оптическими фононами в матрице кристаллического германия. Увеличение длительности от-



жигу до 180 мин приводит, с одной стороны, к увеличению рассеяния на частоте  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$  и появлению достаточно интенсивной полосы рассеяния с максимумом около  $435 \text{ см}^{-1}$ . Этот пик ранее наблюдался в сплавах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  для  $x=0.28$  и его природа ассоциируется с колебаниями Si-Ge связи в окружении атомов кремния.

В тонких пленках (рис. 3b) усиливается рассеяние с максимумом около  $300 \text{ см}^{-1}$ , а рассеяние на частоте около  $435 \text{ см}^{-1}$  доминирует в КРС спектре уже после 30-минутного отжига. Кроме этого, появляется широкая слабо выраженная полоса в низкочастотной области полосы  $435 \text{ см}^{-1}$ , которая после увеличения длительности отжига до 180 мин трансформируется в четкий интенсивный пик с максимумом около  $410 \text{ см}^{-1}$ . В идеальной модели [5] появление близкой моды происходит при замене в решетке кремния 3-х близких атомов Si атомами Ge. Иными словами, наличие в спектрах КРС пиков  $300$ ,  $410$  и  $435 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что пленки толщиной  $35 \text{ нм}$  представляют собой сплав  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , стехиометрическим составом которого можно управлять, изменяя температуру и длительность отжига.

### Заключение

Изучена диффузия атомов имплантированных атомов Ge из пленок  $\text{SiO}_2$  в слои КНИ при высокотемпературном отжиге. Обнаружено формирование сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в процессе отжига при  $T=1100^\circ\text{C}$  в структурах с толщиной слоя кремния  $35\text{--}70 \text{ нм}$ . Установлена зависимость стехиометрического состава сплава от толщины пленки и времени отжига.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГЗ 0242-2021-0003).

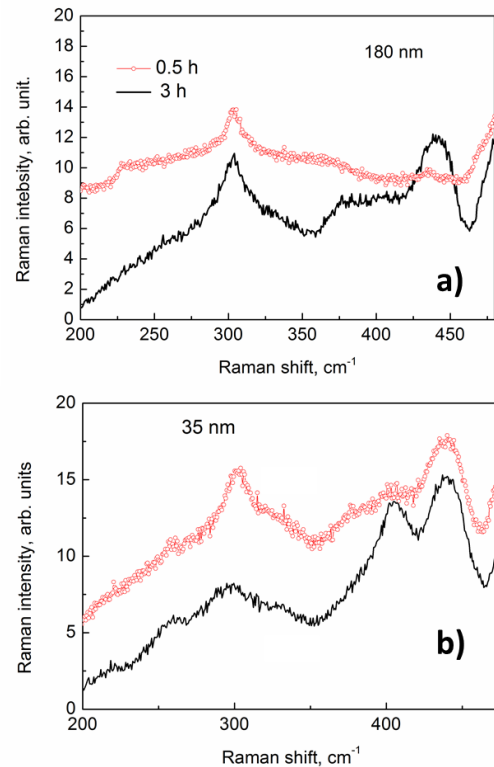


Рис. 3. КРС спектры КНИ структур с толщиной верхнего слоя кремния (a)  $180 \text{ нм}$  и (b)  $35 \text{ нм}$  после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (красная кривая) и 180 мин (черная кривая)  
Fig. 3. Raman spectra of the SOI structures with the top silicon thickness of (a)  $180 \text{ nm}$  and (b)  $35 \text{ nm}$  after annealing at the temperature of  $1100^\circ\text{C}$  for 30 min (red curve) and 180 min (black curve)

### Библиографические ссылки/ References

1. Tah T., Singh Ch.K., Amirthapandian S., Madapu K.K., Sagdeo A., Ilango S., et.al. In-situ formation of SiGe alloy by electron beam evaporation and the effect of post deposition annealing on the energy band gap *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018; 80 (6);31-37.
2. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Growth and Electrical Properties of the (Si/Ge)-on-Insulator Structures Formed by Ion Implantation and Subsequent Hydrogen-Assisted Transfer *Semiconductors* 2008; 43 (1); 58-63.
3. Ni J., Liu Q., Zhang J., Ma J., Wang H., Zhang X. et.al. Solar Energy Materials & Solar Cells Microcrystalline silicon – germanium solar cells with spectral sensitivities extending into  $1300 \text{ nm}$  *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2014; 126; 6-10.
4. Ogino M., Oana Y., Watanabe M. The Diffusion Coefficient of Germanium in Silicon *Physica Status Solidi A* 1982; 72; 535-541.
5. Alonso M.I., Winer K. Raman spectra of c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys *Physical Review B* 1989-I; 39 (14); 10056-10062.



## ИНТЕРФЕЙСНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

С.А. Шарко<sup>1)</sup>, А.И. Серокурова<sup>1)</sup>, Н.Н. Новицкий<sup>1)</sup>, Е.Н. Галенко<sup>2)</sup>, Н.Н. Поддубная<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by)

<sup>2)</sup>Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,  
ул. Студенческая 28, Гомельская обл., 247760 Мозырь, Беларусь, [dghaer@mail.ru](mailto:dghaer@mail.ru)

<sup>3)</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси,  
пр. Генерала Людникова 13, 210023 Витебск, Беларусь, [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru)

В данной работе показано, что в слоистых композитных структурах в виде тонких (~1-2 мкм) слоев кобальта, никеля и пермендюра на подложках сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата титаната свинца упругие свойства приинтерфейсных областей вносят более заметный вклад в формирование магнитоэлектрических свойств, чем магнитострикция ферромагнитного слоя. Данные структуры получены методом ионно-лучевого распыления – осаждения с предварительной ионно-лучевой планаризацией поверхности подложки. Величина магнитоэлектрического эффекта для структур с кобальтом выше, чем для структур с никелем и пермендюром и на частоте переменного магнитного поля 1 кГц при комнатной температуре составляет 8.5 мВ/А. Полученные структуры термостабильны в температурном интервале от –50 до +150°C и имеют воспроизводимые магнитоэлектрические характеристики. Данные композитные структуры перспективны для использования в качестве рабочих элементов магнитоэлектрических датчиков постоянных и переменных магнитных полей.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое распыление – осаждение; ионно-лучевая планаризация; слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик; интерфейс ферромагнетик/сегнетоэлектрик; магнитоэлектрический коэффициент по напряжению.

## INTERFACE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN LAYERED FERROMAGNETIC / FERROELECTRIC STRUCTURES OBTAINED BY ION-BEAM DEPOSITION

Sergei Sharko<sup>1)</sup>, Alexandra Serokurova<sup>1)</sup>, Nikolai Novitskii<sup>1)</sup>,  
Evgeny Galenko<sup>2)</sup>, Natalia Poddubnaya<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus,  
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by)

<sup>2)</sup>Shamyakin Mozyr State Pedagogical University,  
28 Studencheskaya Str., Gomel region, 247760 Mozyr, Belarus, [dghaer@mail.ru](mailto:dghaer@mail.ru)

<sup>3)</sup>Institute of Technical Acoustics,  
13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru)

This work shows that in layered composite structures in the form of thin (~1-2 μm) layers of cobalt, nickel and permendur on substrates of ferroelectric ceramics based on lead zirconate titanate the elastic strains of the interface regions make a more noticeable contribution to the formation of magnetoelectric properties than the magnetostriction of the ferromagnetic layer. These structures were obtained by the method of ion-beam sputtering – deposition with preliminary ion-beam planarization of the substrate surface. The value of the magnetoelectric effect for structures with cobalt is higher than for structures with nickel and permendur and at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz at room temperature is 8.5 mV/A. The resulting structures are thermally stable in the temperature range from –50 to +150°C and have reproducible magnetoelectric characteristics. These composite structures are promising for use as working elements of magnetoelectric sensors of static and alternating magnetic fields.

**Keywords:** ion-beam sputtering – deposition; ion-beam planarization; layered ferromagnet / ferroelectric structures; ferromagnet / ferroelectric interface; magnetoelectric voltage coefficient.

## Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект [1], обнаруженный в слоистых структурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик, имеет большой научно-технический интерес и заключается в возникновении связанных электрических зарядов на поверхности образца во внешнем магнитном поле (прямой эффект), либо в его намагничивании во внешнем электрическом поле (обратный эффект). МЭ эффект может найти разнообразные применения в энергонезависимых преобразователях магнитных и электрических величин, например, в датчиках магнитных полей [2].

Существующие методы формирования слоистых структур, основанные на механическом соединении ферромагнитных (ФМ) и сегнетоэлектрических (СЭ) слоев, например, путем склеивания [1], не удовлетворяют требованиям термостабильности и воспроизводимости их МЭ характеристик при повышенных температурах. С другой стороны, это не позволяет проводить их обработку стандартными методами микроэлектроники. Непосредственное же нанесение слоя ФМ металла на СЭ подложку методом ионно-лучевого распыления – осаждения [3, 4] после предварительной ионно-лучевой планаризации ее поверхности делает возможным формирование термостабильного плоскопараллельного интерфейса ферромагнетик/сегнетоэлектрик и получение слоистых структур с МЭ эффектом при комнатной температуре.

Целью данной работы является получение методом ионно-лучевого осаждения структур в виде ФМ слоев кобальта, никеля и пермендюра толщиной 2 мкм на подложках СЭ керамики толщиной 400 мкм, обладающих низкочастотным МЭ эффектом при комнатной температуре.

## Материалы и методы исследования

СЭ керамика на основе цирконата титаната свинца (PZT) состава  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400

мкм по стандартной технологии методом твердофазного синтеза [3]. Поверхность керамических подложек последовательно обрабатывалась методами механохимического полирования и ионно-лучевой планаризации с целью доведения ее среднеквадратической шероховатости до наноразмерного уровня.

Операция ионно-лучевой планаризации состояла из двух этапов. На первом этапе производилось напыление планаризирующего слоя PZT толщиной 0.2 мкм посредством распыления в течение 45 мин соответствующей мишени ионами кислорода с энергиями 1.2-1.4 кэВ. На втором этапе поверхность подложки с нанесенным слоем подвергалась распылению ионами кислорода с энергией 0.4 кэВ на глубину, в 2 раза превышающую толщину планаризирующего слоя.

Затем на планаризованную поверхность керамической подложки наносился слой ФМ металла со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления мишени кобальта, никеля и пермендюра ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. Пермендюр (Pd) представляет собой твердый раствор кобальта (49%), железа (49%) и ванадия (2%).

Поляризация образцов осуществлялась в постоянном электрическом поле 4 кВ/мм в течение двух часов при температуре 150°C [5]. МЭ измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях на частоте 1 кГц [5].

Толщина металлического слоя определялась с помощью интерференционного микроскопа Линника – Номарски МИИ 4 и по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ).

## Результаты и их обсуждение

Случайная ориентация кристаллитов СЭ керамики является причиной развитой поверхности керамических образцов. Средний размер неровностей в вертикальном направлении (как выступов, так и впадин) составляет порядка 1 мкм, т.е. та-

кого же масштаба, что и размер кристаллитов. Невозможность получения качественного сплошного слоя металла на такой поверхности, а, следовательно, и плоскопараллельного термостабильного интерфейса металл / подложка требует применения специальных методов планаризации.

Вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения слой металла в местах непосредственного контакта с монокристаллическими зернами керамики подвергается механическим напряжениям. Это приводит к разрушению слоистой структуры при термическом воздействии.

При ионно-лучевой планаризации поверхности керамической подложки происходит уменьшение ее характерных выступов и впадин и полное удаление мелких особенностей рельефа. В результате этого происходит усиление адгезии между слоем металла и подложкой. Вместе с тем, интерфейс становится плоскопараллельным и гладким (рис. 1), а слоистая структура при термическом воздействии не подвергается деградации и сохраняет свой внешний вид.

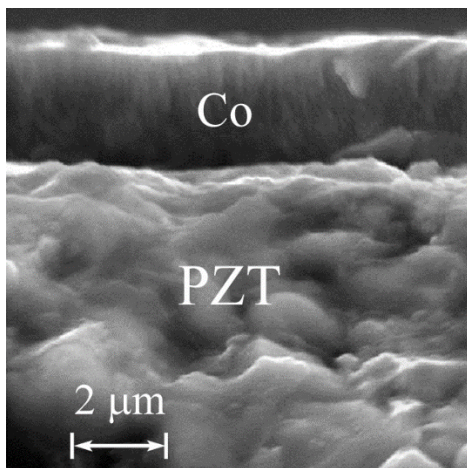


Рис. 1. Поперечное сечение интерфейса Co/PZT  
Fig. 1. Cross-section of the Co/PZT interface

Зависимость линейного МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha_{ME}$  полученных в данной работе структур в виде ФМ слоев на планаризированной подложке PZT от ве-

личины постоянного магнитного поля представлена на рис. 2.

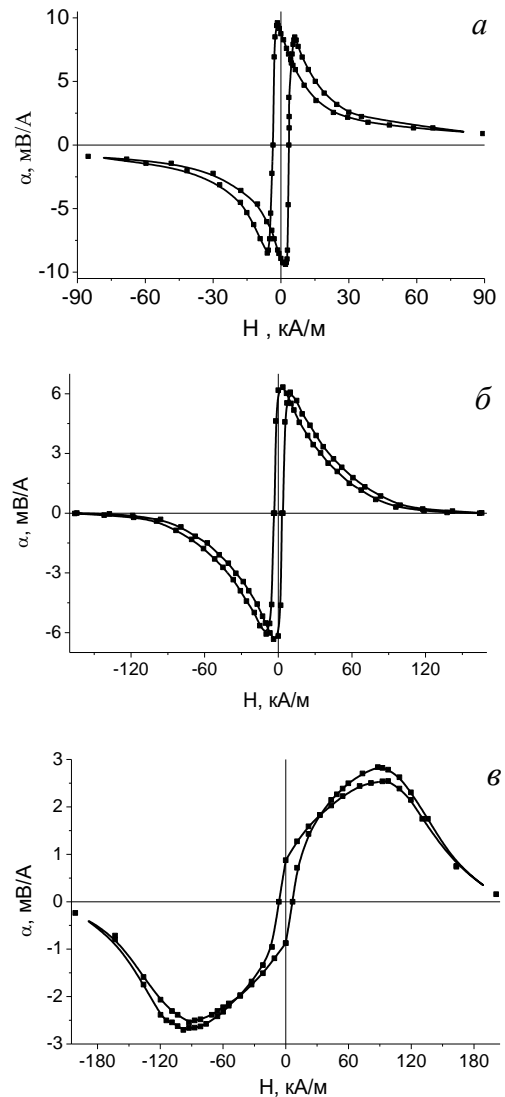


Рис. 2. Полевая зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению гетероструктур Co (2 мкм) /PZT (400 мкм) (а), Ni (2 мкм) /PZT (400 мкм) (б), Pdr (2 мкм) /PZT (400 мкм) (в). Pdr – пермендюр

Fig. 2. Field dependence of the low-frequency ME voltage coefficient of Co (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (a), Ni (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (b), and of Pdr (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (c). Pdr is permendur

Электрический отклик при МЭ взаимодействии в композитах в модели эффективной среды определяется упруго-механическим и магнитным воздействием, соответственно, через пьезоэлектрический и МЭ коэффициенты [1]:

$$D = eS + \varepsilon E + \alpha H, \quad (1)$$

где  $D$  – электрическая индукция,  $S$  – деформация,  $E$  – напряженность электрического поля,  $H$  – напряженность магнитного поля;  $e$  – пьезоэлектрический коэффициент,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\alpha$  – магнитоэлектрический коэффициент.

В предыдущих наших работах [3, 4] было показано, что в формирование низкочастотного МЭ эффекта основной вклад вносят очень малые области по обе стороны от интерфейса. Толщина этих областей составляет  $\approx 0,005-0,01$  от толщины подложки и сравнима с толщиной ФМ слоя, что позволило предложить концепцию интерфейсного МЭ эффекта.

Магнитоэлектрический коэффициент представляет собой произведение пьезоэлектрического и пьезомагнитного модулей [1]. Отсюда следует, что с уменьшением толщины ФМ слоя роль границы раздела в формировании МЭ свойств должна возрастать. Это эквивалентно усилению вклада упругой деформации ФМ и СЭ компонент на интерфейсе с одновременным ослаблением влияния магнитострикции ФМ слоя.

Действительно, относительный вклад области упруго-напряженного состояния ФМ слоя в МЭ эффект, определяемый отношением  $\xi$  ее толщины  $h_{\min}$  к толщине слоя металла, составляет 0,06.

Можно сделать грубую оценку вклада от магнитострикции и упруго-напряженного состояния на интерфейсе для полученной структуры Pdr/PZT. Энергия магнитоупругой деформации  $W_\lambda$ , возникающая вследствие магнитострикции, и энергия упругой деформации  $W_\varepsilon$ , обусловленная рассогласованием кристаллографических параметров, даются следующими выражениями:

$$W_\lambda = \frac{E\lambda_s^2}{2} V_\lambda, \quad W_\varepsilon = \frac{E f_{\max}^2}{2} V_\varepsilon, \quad (2)$$

где  $E$  – модуль Юнга для изотропной среды;  $V_\lambda$  – объем ферромагнетика;  $\lambda_s$  – коэффициент магнитострикции, равный относительной продольной деформации

ферромагнетика в магнитном поле;  $f_{\max}$  – максимальное рассогласование кристаллических решеток сопрягаемых на интерфейсе материалов;  $V_\varepsilon$  – объем области металлического слоя, находящейся в упруго-напряженном состоянии. Сравнивая выражения (2), можно видеть, что  $W_\lambda/W_\varepsilon \propto [\lambda_s/(f_{\max})]^2/\xi$ . При значениях коэффициента магнитострикции  $\lambda = 8 \cdot 10^{-5}$ , соответствующих максимальному МЭ эффекту в поле напряженностью 88 кА/м (рис. 2), и  $f_{\max} \approx 0.449$ , это соотношение составляет  $\sim 10^{-5}$ , т.е. энергия упругой деформации в области интерфейса значительно превышает энергию магнитострикции ФМ слоя.

Следует отметить, что оценочные расчеты относительного вклада напряженного состояния на интерфейсе и магнитострикции ФМ слоя в общий энергетический баланс имеют весьма условный характер. Слой металла на поверхности поликристаллической подложки также является поликристаллическим. Поэтому внутренние напряжения обусловлены не только рассогласованием параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения материалов, но и разупорядочением самих кристаллитов по всей глубине керамической подложки. Напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров кристаллических решеток, заметно быстро уменьшаются в переходном слое металла толщиной менее одного микрометра, тогда как другие, связанные с разупорядочением кристаллитов, распределены по всему слою металла и с его толщиной возрастают.

### Заключение

Методом ионно-лучевого распыления – осаждения получены слоистые композитные структуры в виде тонких слоев кобальта, никеля и пермендюра толщиной 2 мкм на подложках сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата титаната свинца состава  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ . Перед напылением ферромагнитного слоя производилась ионно-лучевая планаризация

поверхности подложки. Полученные структуры обладают низкочастотным магнитоэлектрическим эффектом при комнатной температуре. Показано, что в формировании магнитоэлектрических свойств упругие напряжения области вблизи интерфейса вносят более заметный вклад, по сравнению с магнитострикцией ферромагнитного слоя. Максимальная величина магнитоэлектрического эффекта на частоте переменного магнитного поля 1 кГц составляет 8.5 мВ/А для структур с кобальтом, 6.3 мВ/А для структур с никелем и 2.8 мВ/А для структур с пермендюром. Данные структуры характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью магнитоэлектрических характеристик и пригодны для использования в качестве сенсорных элементов магнитоэлектрических датчиков постоянных и переменных магнитных полей, не требующих дежурного питания и работающих в диапазоне частот бытовых электросетей. Метод ионно-лучевого распыления – осаждения позволяет перейти от клеевого соединения к массовому производству магнитоэлектрических устройств средствами микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке резервного фонда Президента Республики Беларусь (грант 2021 года), а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного проекта Ф20Р-115.

#### Библиографические ссылки

1. 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.
2. Wang Y., Li J. and Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges

and perspectives. *Materials Today* 2014; 17(6): 269-275.

3. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Кецко В.А. Формирование плоскопараллельной межфазной границы в гетероструктуре  $\text{Ni/PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ . *Неорганические материалы* 2012; 48(8): 947-951.
4. Stognij A.I., Sharko S.A., Serokurova A.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Poddubnaya N.N., Singh C., Yang Y. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures. *Ceramics International* 2019; 45(10): 13030-13036.
5. 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: 174422-6.

#### References

1. 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.
2. Wang Y., Li J. and Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives. *Materials Today* 2014; 17(6): 269-275.
3. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bepalov A.V., Golikova O.L., Ketsko V.A. Fabrication of a Plane-Parallel Interface in  $\text{Ni/PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832-835.
4. Stognij A.I., Sharko S.A., Serokurova A.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Poddubnaya N.N., Singh C., Yang Y. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures. *Ceramics International* 2019; 45(10): 13030-13036.
5. 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: 174422-6.

**СЕКЦИЯ 5**  
**ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ**  
**НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

**SECTION 5**  
**RADIATION INFLUENCE**  
**ON COATINGS STRUCTURE AND PROPERTIES**

**THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION STABILITY**  
**OF AMORPHOUS ZIRCONIUM IRRADIATED WITH HELIUM IONS**

A.S. Alneyadi<sup>1)</sup>, V.V. Uglov<sup>2)</sup>, S.V. Zlotski<sup>2)</sup>, A. Bouchalkha<sup>1)</sup>, N. Mora<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Technology Innovation Institute,*

*9639 Abu Dhabi, Masdar City, United Arab Emirates, Aysha.Alneyadi@tii.ae*

<sup>2)</sup>*Belarusian State University,*

*4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, uglov@bsu.by, zlotski@bsu.by*

Amorphous alloy samples based on Zr with additional metals were irradiated using He ions at operating energy of 40 KeV under room temperature conditions with fluence from  $5 \cdot 10^{17}$  to  $7 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. The phase analysis of the samples is conducted using an X-ray diffractometer (Rigaku). XRD analysis revealed formation of amorphous, crystalline and amorphous+crystalline structure of Zr base foils. It was found that irradiation with helium ions does not lead to a change in the structure of the foils. It was found that irradiation with helium ions leads to a shift in the diffraction peaks of crystalline phases to the region of smaller angles for all crystalline and crystalline amorphous foils. And irradiation with helium ions leads to a decrease in the angular position of the amorphous halo.

**Keywords:** Amorphous foils; Zirconium; Ion irradiation; Phase composition; lattice parameter.

## Introduction

The development of nuclear energy in the world places high demands on the structural materials used, their production technology, and performance monitoring. Under the action of irradiation, these materials undergo structural-phase transformations that have a negative effect primarily on mechanical properties. Therefore, the development and creation of materials with high radiation resistance are relevant.

In this generation, most upcoming research shows that this problem can be solved if the metallic alloy glass has or possesses some nanocrystals with some radii or a few nanometers.

Amorphous alloys are defined as a combination of a metal with at least two or more metal. Amorphous alloys which are known as metallic glass [1], are important materials for different sector applications. Typically

amorphous alloys exhibit unique physical and mechanical properties which cannot be reached in materials with crystalline structures. Zirconium (Zr) alloy consider type of amorphous alloys which have several types of feature [2].

The paper aims to explain the features of amorphous alloys after helium ion irradiation with different dose.

The main idea of work focus on how the elemental composition and amorphous structure of the alloys influence on its radiation stability after ion irradiation.

## Materials and methods

The initial samples based on zirconium alloy were obtained by ultrafast quenching from the melt in the form of ribbons with a thickness of 30-60 μm. The main element of samples is based on Zr with Cu and some additional



metals with several compositions for each element (Table 1).

Table 1. Elemental composition of samples based on zirconium alloy

Sample	Elements	Composition, at. %
Zr-1	Fe	8.11
	Ni	1.43
	Zr	88.32
	Sn	2.15
Zr-2	Ti	17.54
	Ni	15.18
	Cu	14.61
	Zr	51.32
	In	1.35
Zr-3	Ti	19.6
	Ni	17.41
	Cu	15.37
	Zr	47.63
Zr-4	Ti	65.23
	Zr	34.77

After preparing the samples, they had two different sides: the inner side, which was adjacent to the drum, and the outer side of the foil. The inner side was visually observed as mirrored, and the outer side as matte.

X-ray Diffraction (XRD) analysis was employed for structural identification using an Ultima IV Rigaku X-ray diffractometer operating in parallel configuration and equipped with  $\text{CuK}\alpha$  wavelength (0.15418 nm).

Ion implantation of the HEAs was carried out using 40 keV  $\text{He}^{2+}$  ions at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics at the fluence from  $5.0 \cdot 10^{17}$  to  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . The implantation temperature was 300 K. The beam current was 200  $\mu\text{A}$ , and water cooling of the target substrate was used.

## Results and discussion

The results of studying the phase composition showed that the initial samples are in three different states which are amorphous, amorphous with crystalline, and crystalline (Table 2).

Figure 1 shows the XRD spectrum of a typical amorphous and crystalline sample (Zr-1-inner). As can be seen from Fig. 1, the spectrum contains narrow diffraction peaks corresponding to the crystalline phase and wide

halos corresponding to the amorphous phase. The crystalline peaks correspond to the fcc-zirconium phase modified mainly with iron.

Table 2. Structure of samples based on zirconium alloy

Sample	Side of sample	Structure
Zr-1	inner	amorphous + crystalline
	outer	amorphous
Zr-2	inner	amorphous
	outer	amorphous
Zr-3	inner	amorphous
	outer	amorphous
Zr-4	inner	amorphous + crystalline
	outer	crystalline

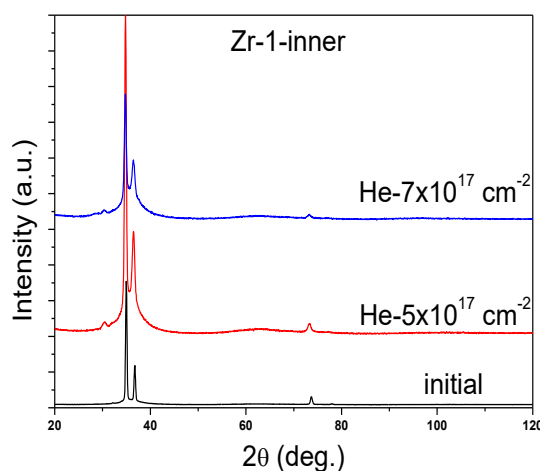


Fig. 1. XRD spectra of initial Zr-1-inner sample and after He (40 keV) irradiation with fluence of  $5 \cdot 10^{17}$  and  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

Figure 2 shows the XRD spectrum of the crystalline sample (Zr-4-outer). Only crystalline peaks are visible. In this case, a solid solution (Ti, Zr) with a preferred orientation (200) is formed. Figure 3 shows the XRD spectrum of a typical amorphous sample (Zr-3-outer). Only wide amorphous halos are present.

Analysis of tables 1 and 2 showed that at a Zr concentration of about 50 at.% And the presence of Ti, Ni and Cu in the same concentration, only an amorphous structure is formed. At a high concentration of zirconium (more than 88 at.%) Or low (about 35 at.%), A crystalline or amorphous crystalline structure is formed.

XRD studies of irradiated samples showed that irradiation with helium ions at a fluence of  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  does not lead to a change in

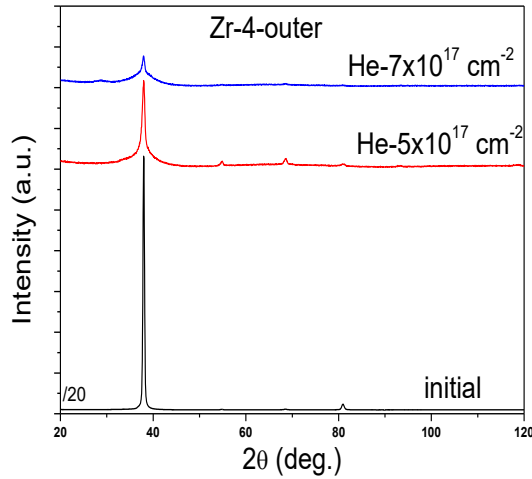


Fig. 2. XRD spectra of initial Zr-1-outer sample and after He (40 keV) irradiation with fluence of  $5 \cdot 10^{17}$  and  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

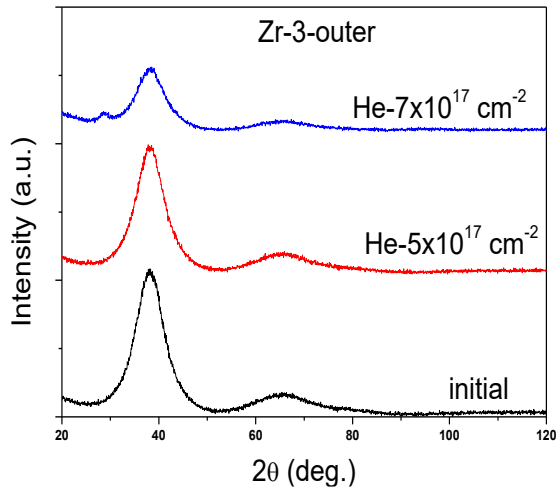


Fig. 3. XRD spectra of initial Zr-3-outer sample and after He (40 keV) irradiation with fluence of  $5 \cdot 10^{17}$  and  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

the structure of zirconium-based foils (Fig. 1-3). It was found that irradiation only leads to a change in the lattice parameter of the crystalline phases and a shift in the angular position of amorphous halos (Fig. 1-3).

It was found that irradiation with helium ions leads to a shift in the diffraction peaks of crystalline phases to the region of smaller angles for all crystalline and crystalline amorphous foils. This is due to an increase in the lattice parameter of crystalline phases as a result of defect formation processes. An increase in the irradiation fluence to  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  does not lead to a change in the lattice parameter of the crystalline phases.

Table 3 shows the results of determining the angular position of the amorphous halo of

the initial samples and samples irradiated with helium ions.

As can be seen from Table 3, the angular position of the amorphous halo depends on the concentration of elements in the sample, as well as on the side of the sample (which is associated with the ultrafast cooling rate). Irradiation with helium ions leads to a

Table 3. Angular position of the amorphous halo of initial and after He (40 keV) irradiation with fluence of  $5 \cdot 10^{17}$  and  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  samples based on zirconium alloy

Sample	Side of sample	2θ, degrees		
		initial	$5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
Zr-1	outer	35.85	35.70	35.60
Zr-2	inner	37.50	37.40	37.05
	outer	37.15	37.10	37.05
Zr-3	inner	38.15	38.05	37.70
	outer	38.10	38.10	38.20

decrease in the angular position of the amorphous halo (Table 3). For Zr-3-outer specimen only, the angular position does not change. An increase in the fluence of irradiation with helium ions leads to a further decrease in the angular position of the amorphous halo. Table 3 indicates the stability of the amorphous structure of the Zr-3-outer sample.

## Conclusions

XRD analysis revealed formation of amorphous, crystalline and amorphous+crystalline structure of Zr base foils. It was found that irradiation with helium ions does not lead to a change in the structure of the foils. It was found that irradiation with helium ions leads to a shift in the diffraction peaks of crystalline phases to the region of smaller angles for all crystalline and crystalline amorphous foils. And irradiation with helium ions leads to a decrease in the angular position of the amorphous halo.

## References

1. Luborsky F.E. Amorphous Metallic Alloys. Butterworths, London, 1983.
2. Krishnan R., Asundi M.K. Zirconium alloys in nuclear technology. *Proc. Indian Acad. Sci. (Engg. Sci.)* 1981; 4: 41-56.

## SYNTHESIS OF LAYERED COATINGS FROM SOLID SOLUTIONS OF NIOBIUM, ZIRCONIUM AND TITANIUM CARBIDES ON HARD ALLOY TOOL USING VACUUM ARC DEPOSITION

A.K. Kuleshov<sup>1)</sup>, D.P. Rusalsky<sup>1)</sup>, M.M. Barkovskaya<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*Belarusian State University,*

*4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, kuleshak@bsu.by*

<sup>2)</sup>*Belarusian State Technical University,*

*267 Moskovskaya Str., 224033 Brest, Belarus, mbarkovskaya@mail.ru*

Layered carbide coatings were formed on a carbide tool as a result of ion exposure by niobium cathode-arc source with energy of 1 keV and subsequent cathodic arc-vacuum deposition (CAVD) of coatings using simultaneous plasma flows of Nb and Zr, Nb and Ti in a methane atmosphere. The aim of the work was to study the phase and element composition, microhardness, adhesive strength, wear resistance and microstructure of a system of layered refractory carbide coatings formed on a WC-Co hard alloy. As a result, it was established, that vacuum cathode-arc deposition with simultaneous combustion of two metal cathodes Nb and Zr, or Nb and Ti with preliminary intense ionic action of Nb forms layered coatings on the hard alloy from solid solutions (Nb,Zr)C, (Nb,Ti)C and a sublayer of (W,Nb)C. The uppermost layer a few microns thick is solid solutions of carbides (Nb,Zr)C or (Nb,Ti)C. Between it and the hard alloy there is a thinner layer (Nb,W)C with a thickness of up to 0.5  $\mu\text{m}$ . The hardness, flaking critical load of these layered coatings from solid carbide solutions is very high (58-65 GPa), (110-140 N). The volumetric wear of the tool with these carbide coatings is 4-10 times less than the wear of the hard alloy without coating.

**Keywords:** solid solution carbide coatings; vacuum arc deposition; hard alloy; wear; hardness.

### Introduction

To increase the wear resistance of cutting carbide tools used in various fields of industry, the possibilities of new types of hard coatings having a multiphase composition, a multilayer structure, the nanocrystalline structure of the entire coating or its layers are actively studied. Using various vacuum deposition methods, nanostructured coatings were synthesized, consisting of crystallites of TiN, ZrN, (Zr,Al,Cr)N nitride ceramics and others with sizes <10 nm, which are separated by disordered or amorphous nanolayers of carbon, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, etc. [1-5]. Multilayer coatings with nanocrystalline structure are also formed from such nanocomposites. Such coatings acquire high hardness values ( $\geq 40$  GPa). The practical application of such nanostructured high hard coatings for increasing of tool wear resistance is still limited. This is due to the fact that increasing of a coated tool wear resistance for practical use is determined by a set of properties. Mechanical stresses (internal, residual) in the coating, cracking resistance, adhesion strength of the coating to the substrate, as well as interlayer, intergrain strength have a more signifi-

cant impact on wear resistance than hardness [4, 5].

It should be noted that coatings that improve the operational properties of cutting woodworking carbide tools should have a special set of properties: low friction coefficient, high hardness, adhesion, oxidative and chemical resistance to interaction with oxygen and components of wood-containing materials [6, 7]. To implement a complex of these properties, a layered coating architecture can be used [2-4, 6-9]. The possibility of using oxide chromium, aluminum, or other types of antifriction and chemically resistant layers as upper coating layer providing a low coefficient of dry friction and oxidation resistance is studied [10-12]. The main coating layer with adhesive transition layers should provide resistance to deformation, cracking, wear. To strengthen the wood-cutting tool, it is possible to use coatings made of carbide ceramics, which are not widely used in metalworking due to an increase in the friction coefficient during the cutting of steel materials with carbides as a result of the interaction of carbon with iron, dissolution of tungsten in iron. It was shown [13] that new types of

composite hard alloys based on niobium and tungsten carbide can significantly increase the tool wear resistance compared to the known alloys based on tungsten carbide and cobalt. It is also known that carbide coatings of transition metals have high hardness, chemical inertness, and thermal stability [10]. Promising coatings for increasing of carbide wood-cutting tool wear resistance could be high-hard multilayer thermostable carbide coatings formed in a single technological cycle of vacuum-arc ion bombardment and plasma deposition. Studies of the mechanical properties of niobium carbide coatings formed by the vacuum-arc method on a WC carbide tool showed the possibility of creating layered carbide coatings having a hardness of up to 50–60 GPa [14]. The hardness of these coatings exceeds the hardness of various types of nitride coatings with a nanocrystalline structure, layered coating structure those formed by the vacuum-arc method, but without creating special thick hard sublayers on the surface [15–18].

The research results [19] showed that for the formation of such high-hardness layered carbide coatings on a carbide tool, which also have significant adhesion resistance, the preliminary action of an ion flux with an energy of 1 keV created by a vacuum-arc Nb source in the range of 1–2 minutes is of decisive importance. In this case, the surface temperature of the samples increases to 1300 °C. As a result of ion incorporation, heating, and diffusion, the layers of (Nb, W)C<sub>0.7</sub>, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C<sub>2</sub> carbides are formed in the hard alloy with a predominance of the metal content over carbon in these compounds. The NbC coatings were deposited onto these layers by the vacuum-arc method in a plasma mode, which made it possible to create highly hard carbide layered coatings. Previous studies [20] show the promise of creating solid-solution layered carbide layers based on NbC with a high adhesive bond with a WC-Co carbide substrate. This adhesive bond in these studies was provided by intense ion bombardment with niobium ions and the processes of formation of bonding sublayers, which were mentioned

above. In this paper, we study further possibilities for improving the mechanical properties of this type of refractory carbide layered coatings to increase the wear resistance of cutting carbide tools using the vacuum-arc method and use simultaneous plasma deposition from two metal cathodes Nb and Zr, Nb and Ti. It is known that carbides of these metals form solid solutions with each other [21]. The formation of coatings from solid solutions of nitrides, metal carbides of two or more metals allows creation of materials with higher mechanical properties compared to single-phase nitride, carbide compounds and coatings [22, 23]. Thus, the aim of the work was to study the phase and element composition, microhardness, adhesive strength, wear resistance and microstructure of a system of layered refractory carbide coatings formed on a WC-Co hard alloy using vacuum-arc sources of Nb and Zr, Nb and Ti in the modes of ion bombardment and plasma deposition.

## Experimental

The hard alloy on which the coatings were applied was an industrial design of the knives of a woodworking tool. A feature of the hard alloy is a low Co content (3 at.%), WC grain size is in the range of 0.2–0.8 μm. The hard alloy has a hardness of 17 GPa. The process of forming layered carbide coatings consisted of two steps. First step is ion bombardment for 1 minute with an energy of 1 keV using Nb, cathode-arc sources on a VU-2MBS installation. In this case, the ion flux density on the samples using the Nb cathode was 1.8–2.0 mA.

To increase the temperature of the samples during coating formation, the tool samples were placed at a small distance from the center of the cathodes; the special fastening of the samples reducing the heat removal from them to the sample holder was used. The temperature fields on the surface of the samples during niobium ion bombardment and the subsequent coating deposition were monitored with a high-temperature thermograph [24].

The second step is the coating deposition, was made at a methane pressure of  $10^{-1}$  Pa for 3 minutes. The bias was  $-200$  V. For the deposition of two types of carbide coatings, two cathodic sources Nb and Zr, Nb and Ti were used simultaneously. The cathode arc current for Nb was 180 A; for the Zr and Ti cathodes, cathodic arc currents of 100 and 120 A were used. The study of the phase composition of the coatings was carried out with glancing incidence of X-rays on the surface with angle of 5 degree. The stress in the formed coatings were determined by X-ray diffraction studies using the Holder-Wagner technique.

To study the changes in the microstructure and concentration of elements in the coating and in underlying layers of the hard alloy, the cross-section patterns were made. SEM-images of cross-section patterns surface were obtained using a scanning electron microscope (LEO 1455 VP). Element composition of cross-section patterns surface was determined by X-ray microanalysis. The microhardness of the samples was measured by Vickers methods on a Wilson Instruments 402MVD instrument at load of 1 N, 2 N.

Scratch tests were carried out with 0.5 mm radius diamond indenter. The scratch length was about 20 mm. The track after scratching was analyzed using an optical microscope to determine the minimum load at which cracks or peeled pieces of coatings became noticeable in the track. The determined load value corresponds to the critical load of the beginning of peeling of the coating.

To determine the wear resistance of the formed coatings, tribological tests and determination of the specific volumetric wear were carried out. The tests were carried out on a scratch tester with a reciprocating movement of a diamond indenter sample with a 0.5 mm rounding on the surface under a load of 20 N, 10 mm long at a speed of 20 mm/min for 30 minutes. The wear track formed on the tool surface was measured by a profilometer (Mahr Surf SD26) and then the average specific volumetric wear was de-

termined from profilograms in different places of wear track.

## Results and discussion

The concentration of metals in the surface of the coatings of four types synthesized using two cathode sources Nb and Zr, Nb and Ti simultaneously, are shown in Table 1.

Table 1. The metal content in the synthesized coatings on the hard alloy depending on the currents of the cathode arcs of metal sources

Currents of cathode arcs of metal sources, A		The metal content in the coatings, %	
Nb	Zr	Nb	Zr
180	100	89	11
	120	66	34
	Ti		Ti
	100	88	12
	120	69	31

Figure 1 shows the diffraction patterns of samples of carbide tools with  $\text{Nb}_{89}\text{Zr}_{11}\text{C}$ ,  $\text{Nb}_{66}\text{Zr}_{34}\text{C}$ ,  $\text{Nb}_{88}\text{Ti}_{12}\text{C}$ ,  $\text{Nb}_{69}\text{Ti}_{31}\text{C}$  coatings.

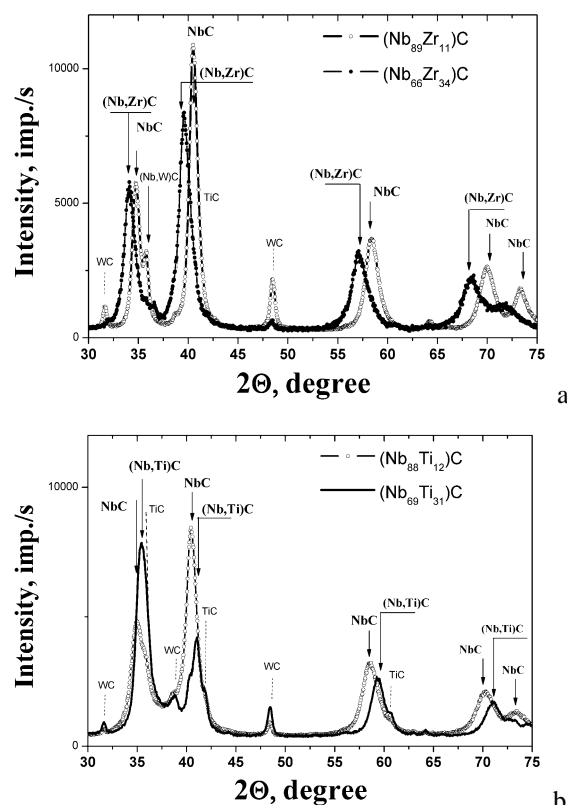


Fig. 1. XRD pattern of instrument samples with: (a)  $\text{Nb}_{89}\text{Zr}_{11}\text{C}$ ,  $\text{Nb}_{66}\text{Zr}_{34}\text{C}$ ; (b)  $\text{Nb}_{88}\text{Ti}_{12}\text{C}$ ,  $\text{Nb}_{69}\text{Ti}_{31}\text{C}$  coatings created by ion exposure to niobium and plasma deposition using simultaneously two cathode sources Nb and Zr; Nb and Ti

Table 2 presents the experimental values of the crystal lattice parameters of the created coatings from carbide solid solutions and the literature data for simple carbides.

Table 2. Crystal lattice parameters for synthesized (Nb,Zr)C, (Nb,Ti)C coatings and the literature data for simple carbides [21]

Type of coatings	Crystal lattice parameter, nm ( $\pm 0.0005$ )
Nb <sub>89</sub> Zr <sub>11</sub> C	4.4672
Nb <sub>66</sub> Zr <sub>34</sub> C	4.5435
Nb <sub>88</sub> Ti <sub>12</sub> C	4.4490
Nb <sub>69</sub> Ti <sub>31</sub> C	4.3959
NbC	4.4476
TiC	4.3282
ZrC	4.4702

Cross-sectional scanning electron microscopy images of samples with coatings formed by Nb ion bombardment and plasma deposition by Nb and Zr (arc current 120 A); Nb and Ti (arc current 120 A) and the distribution of elements over cross-section patterns are presented in Fig. 2. The initial microstructure of the hard alloy is presented in the upper area region of the images. Light areas of SEM images correspond to WC grains. The crystallite size of WC does not exceed 0.2  $\mu\text{m}$ . There are thinner darker layers containing cobalt between WC crystals. From the data of Figure 2 it follows that the synthesized coatings are a layered system of carbide coatings. The uppermost layer a few microns thick is solid solutions of carbides (Nb,Zr)C (Fig. 2a) or (Nb,Ti)C (Fig. 2c). Between it and the hard alloy there is a thinner layer (Nb,W)C with a thickness of up to 0.5  $\mu\text{m}$ . This is evidenced by data on the distribution of elements over the cross section of the samples (Fig. 2b, 2d). Its formation occurs as a result of exposure to an ion stream of niobium with an energy of 1 keV created by an arc source. The synthesis this of carbide layer (Nb,W)C occurred by ion exposure by Nb at a surface temperature of the hard alloy of at least 1300 °C, controlled by an optical thermograph [20].

Table 3 shows the mechanical properties and stress of layered carbide coatings on a hard alloy formed by Nb ion bombardment and plasma deposition by Nb and Zr, Nb and

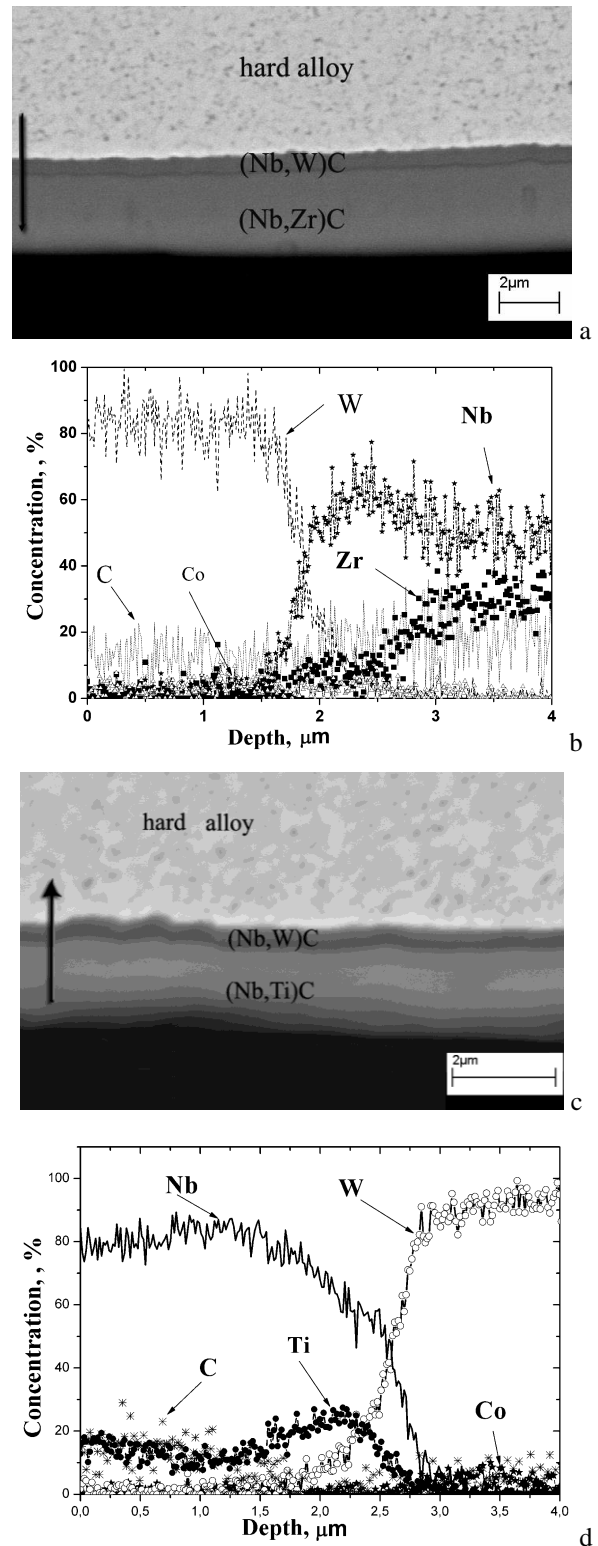


Fig. 2. Cross-sectional scanning electron microscopy images of samples with coatings formed by Nb ion bombardment and plasma deposition by: (a) Nb and Zr (arc current 120 A); (c) Nb and Ti (arc current 100 A); (b, d) vacuum-arc sources and their corresponding intensity distribution of characteristic x-ray radiation of W, Co, C, Nb, Zr, Ti along the arrows indicated in the figures (a, c)



Ti. The hardness of these layered coatings from solid carbide solutions is very high (58-65 GPa), but does not exceed the hardness of layered coatings from NbC and (Nb,W)C, obtained under similar conditions of ion exposure and plasma synthesis (table 3). Volumetric wear of these layered coatings from solid carbide solutions (Nb,Zr)C, (Nb,Ti)C less of volumetric wear NbC and (Nb,W)C coatings. Perhaps this is due to an increase in flaking critical load of carbide solutions (Nb,Zr)C, (Nb,Ti)C in comparison NbC and (Nb,W)C coatings.

Table 3. Mechanical properties and stress of layered carbide coatings on a hard alloy formed by Nb ion bombardment and vacuum arc deposition using one (Nb) [21] and two metal cathodes Nb and Zr, Nb and Ti

Sample	Load		Flaking critical load, N (error: 20 N)	Wear, (10 <sup>-16</sup> m <sup>3</sup> /N·m) (error range: (0.2-0.3) 10 <sup>-16</sup> m <sup>3</sup> /N·m)	Stress, GPa (error range: 0.3-0.4 GPa)
	Hardness, GPa (error range: 2-4 GPa)				
	1 N	2 N			
Hard alloy	17	17	-	4.1	-
NbC/ (Nb,W)C	66	61	110	1.0	1.0
Nb <sub>89</sub> Zr <sub>11</sub> C	62	60	140	0.4	1.4
Nb <sub>66</sub> Zr <sub>34</sub> C	65	62	140	0.5	2.3
Nb <sub>88</sub> Ti <sub>12</sub> C	61	42	120	0.8	2.1
Nb <sub>69</sub> Ti <sub>31</sub> C	58	39	110	0.9	2.8

## Conclusion

Vacuum cathode-arc deposition with simultaneous combustion of two metal cathodes Nb and Zr, or Nb and Ti with preliminary intense ionic action of Nb forms layered coatings on the hard alloy from solid solutions (Nb,Zr)C, (Nb,Ti)C and a sublayer of (W,Nb)C. The uppermost layer a few microns thick is solid solutions of carbides (Nb,Zr)C or (Nb,Ti)C. Between it and the hard alloy there is a thinner layer (Nb,W)C with a thickness of up to 0.5  $\mu\text{m}$ . The hardness, flaking critical load of these layered coatings from solid carbide solutions is very high (58-65 GPa), (110-140 N). The volumetric wear of the tool with these carbide coatings is 4-10 times less than the wear of

the hard alloy without coating.

## References

- Holleck H., Schier V., Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surf. Coat. Technol.* 199; (76-77): 328-336.
- Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H., Microstructural design of hard coatings. *Prog. Mater. Sci.* 2006; (51): 1032-1114.
- Vepeck S., Vepeck-Heijman M.J.G., Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008; 202(21): 5063-5073.
- Inspektor A., Salvador P. A., Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. *Surf. Coat. Technol.* 2014; (257): 138-153
- Tkadlez M., Schalk N., Daniel R., Keckes J., Czettl C., Mitterer C., Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress. *Surf. Coat. Technol.* 2016; (285): 31-46.
- Sanders D. M., Anders A., Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surf. Coat. Technol.* 2000; (133-134): 78-90.
- Mrochek Zh. A., Vershina A. K., Ivashchenko S. A. Plazmenno-vakuumnye pokrytiya [Vacuum-Plasma Coatings]. Minsk: Nauka i tehnika; 2004. 368 p. (In Russian).
- Eblagon F., Ehrle B., Graule T., Kuebler J., Development of silicon nitride/silicon carbide composites for wood-cutting tools. *Journal of the European Ceramic Society.* 2007; (27): 419-428.
- Gilewicz A., Warcholinski B., Myslinski P., Szymanski W., Anti-wear multilayer coatings based on chromium nitride for wood machining tools. *Wear.* 2010. (270): 32-38.
- Jansson U., Lewin E., Sputter deposition of transition-metal carbide films - A critical review from a chemical perspective. *Thin Solid Films.* 2013; (536): 1-24.
- Vereschaka A.A., Batako A.D.L., Vereschaka A.S., Dodonov A.I., Development of modifying compounds for multilayer nanostructured coatings for cutting tools. *International Journal of Nanotechnology.* 2017; (14): 574-583.
- Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S., Sitnikov N., Milovich F., Andreev N., Bublikov J., Investigation of wear mechanisms for the rake face of a cutting tool with a multilayer composite nanostructured Cr-CrN-(Ti,Cr,Al,Si)N coating in high-speed steel turning. *Wear.* 2019; (438-439). 203069.
- Woydt M., Mohrbacher H., The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2015; (49): 212-218.
- Kuleshov A.K., Uglov V.V., Anishchik V.M., Firago V.A., Rusalski D.P., Malashevich A. A., Sakovich I.A., Formation of hard and wear-resistant niobium carbide coatings on hard-alloy tools by a vacuum-arc method. *High. Temp. Mat. Proc.* 2019; 23(2): 97-105.

15. Bendavid A., Martin P.J., Kinder T.J., and Preston E.W. The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition, *Surf. Coat. Technol.* 2003; (163–164): 347-352
16. Zhang K., Wen M., Wang S., Deng R.P., Gall D., Zheng W.T., Sputter deposited NbC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films: Effect of nitrogen content on structure and mechanical and tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* 2014; (258): 746-753.
17. Cansever N., Danışman M., Kazmanlı K. The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2008; (202): 5919-5923.
18. Zhitomirsky V.N. Structure and properties of cathodic vacuum arc deposited NbN and NbN-based multi-component and multi-layer coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2007; (201): 6122-6130.
19. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Rusalsky D.P. Hard and wear-resistant niobium, molybdenum carbide layered coatings on WC-Co tools produced by ion bombardment and cathodic vacuum arc deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2020; (395). 125920.
20. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Anishchik V.M., Rusalsky D.P. Synthesis of Layered Coatings from Solid Solution of Carbides Niobium, Zirconium on Hard Alloy Instrument using Vacuum arc Deposition. ed.: V. V. Uglov [et al.]. *Interaction of Radiation with Solids: Proceedings of the 13th International conference (September 30 – October 3), Minsk, Belarus. Minsk: BSU, 2019. P. 461-464.*
21. Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Germany: N. p.; 2001. 607 p.
22. Uglov V.V., Anishchik V.M., Khodasevich V.V., Prihodko Zh.L., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Structural characterization and mechanical properties of Ti–Zr–N coatings, deposited by vacuum arc. *Surf. Coat. Technol.* 2004; (180-181): 519-525.
23. Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W. High-entropy carbide: a novel class of multi-component ceramics. *Ceramics Int.* 2018; (44): 22014-22018.
24. Firago V., Wojcik W., Volkova I. The principles of reducing temperature measurement uncertainty of modern thermal imaging system. *Przegląd Elektrotechniczny.* 2016; 92(8): 117-120.

## INFLUENCE OF MONOLAYERS THICKNESSES RATIO ON STABILITY OF STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF CrN/SiN<sub>x</sub> MULTILAYERED COATINGS UNDER AIR ANNEALING

Ihar Saladukhin<sup>1)</sup>, Gregory Abadias<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, solodukhin@bsu.by

<sup>2)</sup>Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2,

F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France, gregory.abadias@univ-poitiers.fr

Multilayered CrN/SiN<sub>x</sub> coatings are formed using the method of magnetron sputtering by the sequential sputtering of Cr and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> targets upon a variation in the thickness of an individual layer from 2 to 5 nm at a substrate temperature of 450°C. X-ray diffraction analysis demonstrates that multilayered CrN/SiN<sub>x</sub> coatings consist of nanocrystalline CrN layers with the preferred orientation (002) and amorphous SiN<sub>x</sub> layers. The lattice parameters of the metal nitride phase for the CrN/SiN<sub>x</sub> films are greater than for monolytic CrN layers. As wavelength dispersive X-ray spectrometry of the film composition and scanning electron microscopy of the surface have shown, the multilayered CrN/SiN<sub>x</sub> coatings are more resistant to high-temperature oxidation (in the temperature range of 400–950°C) in comparison with the CrN coatings. This resistance does not essentially depend on the ratio of the thickness of the CrN individual layer to that of the SiN<sub>x</sub> individual layer. The stability of CrN/SiN<sub>x</sub> system is compared with the earlier obtained results for ZrN/SiN<sub>x</sub> system. In general, CrN/SiN<sub>x</sub> coatings are significantly more stable than ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings under the conditions of high-temperature oxidation.

**Keywords:** multilayer coatings, chromium nitride, silicon nitride, oxidation stability.

### Introduction

Thin films on the basis of nitrides of transitional metals (TM) have become widespread in the industry as solid protective coatings.

At the present, the development of multilayer film structures is widely used for increasing their resistance to high-temperature oxidation as well as for improvement in the mechanical properties [1-3].

The studies show that the degree of mutual diffusion of the components of individual single layers through the interface between layers is an important factor, which affects the physical and mechanical characteristics of multilayer coatings. For example, a large difference in the characteristics of TM<sub>1</sub>/TM<sub>2</sub> multilayer systems from Metal<sub>1</sub>/Metal<sub>2</sub> systems was mentioned in the work [4]. It should be pointed that much lower interpenetration of components is intrinsic for multilayer coatings, where the layers of transition-metal nitrides alternate with layers of SiN<sub>x</sub>, which is caused by the mutual insolubility of these two phases [2, 5, 6]. A high thermal stability of the multilayer structure is possible due to this fact. In addition, the presence of a large number of interfaces between lay-

ers inhibits the formation of a columnar structure of the coating [5, 7], which in turn prevents the formation of the continuous pores. The mentioned factors allow one to consider these multilayer coatings as promising materials operating under high-temperature corrosion conditions.

As it was revealed in our previous studies, the oxidation stability of ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings strongly depends on the thickness' ratio of individual layers [3]. In this work, the stability of CrN/SiN<sub>x</sub> coatings with different ratio of monolayers thicknesses upon annealing in air is investigated. The comparison with ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings has also carried out.

### Experimental details

Multilayered CrN/SiN<sub>x</sub> films were grown by reactive magnetron sputter-deposition in a high vacuum chamber (base pressure < 10<sup>-5</sup> Pa) equipped with three confocal targets configuration and a cryogenic pump (max. 500 l/s). Films were deposited on Si substrates at 450 °C. A constant bias voltage of -60 V was applied to the substrate during deposition. CrN/SiN<sub>x</sub> multilayers with CrN and SiN<sub>x</sub> layer thickness varying from 2 to 5 nm were synthesized. Monolithic CrN and

SiN<sub>x</sub> films were also deposited as the reference films. The total film thickness was ~300 nm.

Water-cooled, 7.62-cm-diameter Cr (99.95% purity) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (99.99% purity) targets, located at 18 cm from the substrate holder, were used under Ar+N<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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<sub>α</sub> 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 CrN/SiN<sub>x</sub> films were formed with different CrN to SiN<sub>x</sub> layer thickness ratios. The elemental composition of the individual layers in multilayered systems corresponds to composition of CrN and SiN<sub>x</sub> monolithic refer-

ence films: 54.6 at.% Cr and 45.4 at.% N for CrN film, 43.3 at.% Si and 56.7 at.% N for SiN<sub>x</sub> film.

The elemental composition of individual layers in the multilayer systems corresponds to the composition of CrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mononitride films.

The results of the X-ray analysis of CrN mononitride films in comparison with CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer films during annealing in air in the temperature range of 400-950°C are given in Fig. 1. The CrN films starts to oxidize at 700°C and the peak corresponding to the CrN phase disappears at 860°C (Fig. 1a). In this case, peaks corresponding to the t-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide arise.

Analysis of the resistance to oxidation of CrN monolithic reference coating upon annealing in air in the temperature range of 400-950°C (Fig. 1b-d) indicates their significantly higher stability as compared to CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings. At the CrN-SiN<sub>x</sub> layer thickness ratios of 5 nm/5 nm and 2nm/5 nm, the oxide phase is not detected using X-ray analysis (Figs. 1c-d), and the peak of the CrN phase almost retains its intensity up to a temperature of 950°C (Fig. 1b-c). The structure of the CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer film with an individual layer thickness ratio of 2nm/5 nm remains X-ray amorphous at all temperatures of annealing (Fig. 1d).

Elemental analysis of the CrN mononitride film and CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer films after annealing in air is given in Table 1.

Table. 1. Results of the oxygen content analysis for CrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mononitride coatings as well as for CrN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings after air annealing in the temperature range of 400–950 °C.

Coating	Oxygen content, at. %
CrN	62.7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	28.0
CrN/SiN <sub>x</sub> (5 nm/2 nm)	23.5
CrN/SiN <sub>x</sub> (5 nm/5 nm)	17.6
CrN/SiN <sub>x</sub> (2 nm/5 nm)	19.1

Quite lower oxygen content in the CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer films exposed to annealing in air should be noted (Table 1).

In contrast to the CrN mononitride film, which was oxidized completely, the oxygen

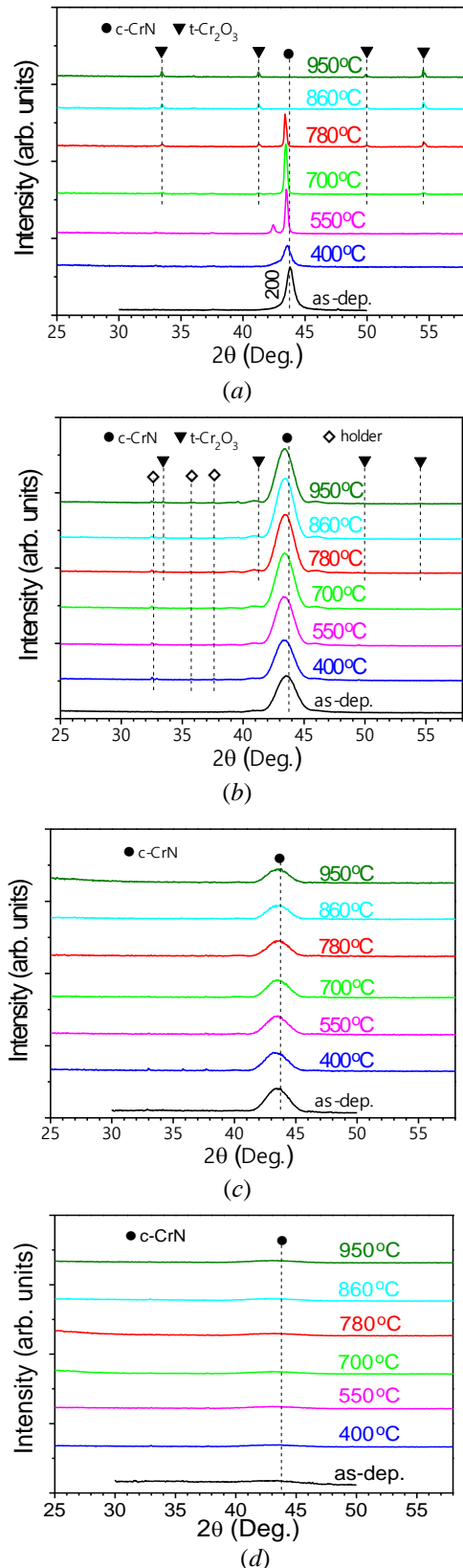


Fig. 1. Evolution of XRD patterns under air annealing for CrN reference coating (a); and CrN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings with different thicknesses ratio of CrN and SiN<sub>x</sub> elementary layers: (b) 5 nm/2 nm; (c) 5 nm/5 nm; (d) 2 nm/5 nm

content in the CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer films after annealing is 17-24 at %. It should be noted that, in contrast to the ZrN/SiN<sub>x</sub> system, the oxidation rate does not change significantly upon varying the thickness-ratio values in the case of CrN/SiN<sub>x</sub> films with CrN-SiN<sub>x</sub> individual layer thickness ratios of 5 nm/2 nm, 5 nm/5 nm, and 2 nm/5 nm. This represents a clear difference between the CrN/SiN<sub>x</sub> system and the ZrN/SiN<sub>x</sub> system, in which the predominance of the SiN<sub>x</sub> layer thickness to that of ZrN is a factor, which increases the resistance of the coating to high-temperature oxidation [3].

Figures 2 shows the surface topography of the CrN mononitride films and CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings annealed in the temperature range of 400-950°C. A high degree of damage upon annealing of the CrN mononitride coatings should be noted (Fig. 2a).

In the case of the CrN/SiN<sub>x</sub> films, isolated sites of high-temperature corrosion arise at all thickness-ratio values (Fig. 2b-d). However, these sites usually do not transform into complexes, which results in the absence of delayering regions of the coating resulting in distortion of its integrity. Exception is the CrN/SiN<sub>x</sub> (5 nm/2 nm) coating where the corrosion complexes can be detected (Fig. 2b).

It is interesting to compare the behavior of CrN/SiN<sub>x</sub> coatings with the ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings. It was found that resistance of the ZrN/SiN<sub>x</sub> films to oxidation increases with a decrease in the ZrN individual-layer thickness to that of SiN<sub>x</sub>, as well as an increase in the number of layers in the film [3]. At the same time, it is clear that there is no such dependence on the CrN individual-layer thickness to that of SiN<sub>x</sub> in the case of CrN/SiN<sub>x</sub> coatings studied in the present work. However, it should be noted that oxidation stability in the last case is much higher.

The CrN/SiN<sub>x</sub> (5 nm/5 nm) coating is the most stable to oxidation at the high temperatures.

## Conclusions

CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings formed

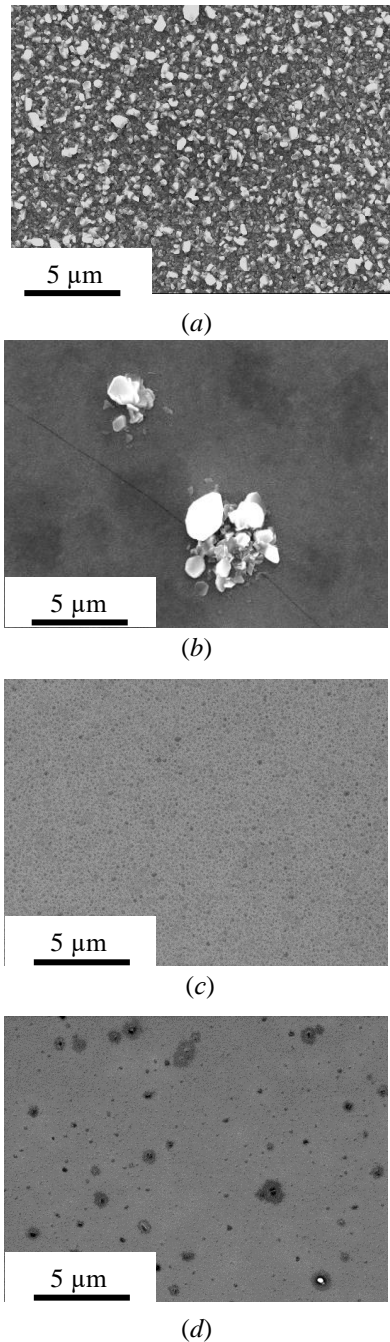


Fig. 2. Surface topography of the CrN reference coating (a); and CrN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings with different thicknesses ratio of CrN and SiN<sub>x</sub> elementary layers: (b) 5 nm/2 nm; (c) 5 nm/5 nm; (d) 2 nm/5 nm annealed in air up to the temperature of 950 °C

through magnetron sputtering represent alternating nanocrystalline layers of the CrN phase possessing (002) preferred orientation and amorphous layers of SiN<sub>x</sub>. The lattice parameter of the metal nitride phase in the multilayer structures exceeds the lattice parameter corresponding to the CrN mono-

nitride film, which indicates the presence of compressive stresses.

Analysis of the CrN/SiN<sub>x</sub> multilayer films allows a conclusion regarding their higher resistance to high-temperature oxidation as compared to the CrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mononitride films and ZrN/SiN<sub>x</sub> multilayered films. In contrast to the ZrN/SiN<sub>x</sub> films, the individual layer ratio is not a decisive factor in the case of the CrN/SiN<sub>x</sub> films.

### Funding

The work was supported by the Belarusian Republic Foundation for Basic Research (project no. F18MC-027).

### References

1. Xiao B., Li H., Mei H., Dai W., Zuo F., Wu Z., et al. A study of oxidation behavior of AlTiN- and AlCrN-based multilayer coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2018; 333: 229-237.
2. Yeh-Liu L.-K., Hsu S.-Y., Chen P.-Y., Lee L.-W., Duh J.-G. Improvement of CrMoN/SiN<sub>x</sub> coatings on mechanical and high temperature tribological properties through biomimetic laminated structure design. *Surf. Coat. Technol.* 2020; 393: 125754.
3. Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V., Zlotski S.V., Michel A., Janse van Vuuren A. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings: A comparative study. *Surf. Coat. Technol.* 2017; 332: 428-439.
4. Peruško D., Webb M.J., Milinović V., Timotijević B., Milosavljević M., Jeynes C., et al. On the ion irradiation stability of Al/Ti versus AlN/TiN multilayers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2008; 266: 1749-1753.
5. Soares T.P., Aguzzoli C., Soares G.V., Figueroa C.A., Baumvol I.J.R. Physicochemical and mechanical properties of crystalline/amorphous CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 2013; 237: 170-175.
6. 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<sub>x</sub> nanolaminated coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2016; 308: 158-167.
7. Miletic A., Panjan P., Čekada M., Kovačević L., Terek P., Kovač J., et al. Nanolayer CrAlN/TiSiN coating designed for tribological applications. *Ceram. Int.* 2021; 47(2): 2022-2033.



## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni/Au ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКИМ И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н.Г. Валько<sup>1)</sup>, В.М. Анищик<sup>2)</sup>, В.П. Евстигнеева<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, [n.valko@grsu.by](mailto:n.valko@grsu.by), [evstigneeva\\_vp@grsu.by](mailto:evstigneeva_vp@grsu.by)

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [anishchik@bsu.by](mailto:anishchik@bsu.by)

Представлены результаты исследования влияния рентгеновского (0.07 нм) и ультрафиолетового (207 нм) излучения на скорость электроосаждения, структуру и механические свойства композиционных покрытий Ni/Au, формируемых из промышленного электролита, содержащего наночастицы золота. В ходе исследований было установлено, что действие ультрафиолетового и рентгеновского излучения на процесс электроосаждения композиционных покрытий Ni/Au приводит к возрастанию массового прироста на единицу площади и скорости наращивания покрытий за счет увеличения потоков диффундирующих ионов восстанавливаемых металлов к катоду, а также способствует формированию сплошных компактных покрытий. Установлены зависимости массового прироста покрытий от плотности тока осаждения, заключающиеся в монотонном росте скорости наращивания покрытий Ni/Au с увеличением плотности тока. Установлены, зависимости микротвердости композиционных покрытий Ni/Au, полученных при рентгеновском и УФ-излучении, от плотности тока осаждения, заключающиеся в увеличении микротвердости покрытий с увеличением плотности тока осаждения, что обусловлено формированием мелкокристаллической структуры гальванических покрытий под облучением. Анализ зависимостей, полученных для образцов, осажденных в условиях облучения, показал, что воздействие рентгеновским излучением (0.07 нм) и УФ-излучением (207 нм) на электролит в процессе электроосаждения композиционных покрытий Ni/Au приводит к формированию покрытий с повышенной твердостью в сравнении с необлучаемыми образцами. Увеличение микротвердости облучаемых покрытий связано с их плотностью, которая в свою очередь зависит от условий электроосаждения, в частности от длительности и дозы облучения, а также количества наночастиц в покрытии.

**Ключевые слова:** композиционное покрытие; наночастицы; электроосаждение; ультрафиолетовое излучение; рентгеновское излучение.

## ELECTRODEPOSITION OF Ni/Au COMPOSITE COATINGS UNDER EFFECT OF UV AND X-RAY RADIATION

N.G. Valko<sup>1)</sup>, V.M. Anishchik<sup>2)</sup>, V.P. Evstigneeva<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Grodno State University Yanka Kupala, 22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus,  
[n.valko@grsu.by](mailto:n.valko@grsu.by), [evstigneeva\\_vp@grsu.by](mailto:evstigneeva_vp@grsu.by)

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [anishchik@bsu.by](mailto:anishchik@bsu.by)

The results of the study of the effect of X-rays (0.07 nm) and UV (207 nm) radiation on the rate of electrodeposition, structure and mechanical properties of composite Ni/Au coatings have been electrodeposited from electrolytes containing gold nanoparticles are presented. In carrying out research it was found that the effect of UV and X-ray radiation on the electrodeposition process of the Ni/Au composite coatings leads to an increase in the mass gain per unit area and the rate of growth of coatings due to an increase in the flux of diffusing ions of reduced metals to the cathode and also promotes to the formation of compact composite coatings. The dependencies of the mass gains of coatings over the current density are established. It is shown that mass gain- current density curves permanent increase with an increase in the current density. The dependencies of the microhardness of Ni/Au composite coatings effected with X-rays and UV radiation over the current density of deposition have been obtained. It is established that microhardness of the Ni/Au coatings increases with an increase in the current density of deposition. This phenomena is caused by the formation of a dispersed structure of composite coatings under irradiation. Analysis of the microhardness-current density of deposition curves shows that exposure with X-ray radiation (0.07 nm) and UV radiation (207 nm) of electrolytes during electrodeposition of Ni/Au composite coatings leads to the formation of the coatings with increased hardness compare with non-irradiated samples. An increase in the microhardness of the irradiated Ni/Au coatings is associated with their density which depends on the crystallization modes and the quantity of nanoparticles in the coating.

**Keywords:** composite coating; nanoparticles; electrodeposition; ultraviolet radiation; X-ray radiation.

## Введение

В связи с широким использованием в промышленности защитно-декоративных никелевых покрытий актуальным является разработка технологий электролитического получения композиционных покрытий (КЭП) с требуемыми эксплуатационными свойствами [1]. Особый интерес представляет формирование КЭП с наночастицами благородных металлов, полученных методом лазерной абляции, которые модифицируют свойства гальванических покрытий благодаря своей наноразмерности, а также благодаря своим свойствам, приобретенным в процессе лазерной абляции [2].

Одним из перспективных направлений в сфере модификации покрытий является разработка методов формирования КЭП при воздействии ионизирующим излучением на электрохимическую систему. Данное направление связано в первую очередь с совместным соосаждением ионов восстанавливаемых металлов и наночастиц благородных металлов на катоде из комплексных электролитов при облучении электрохимической системы ионизирующим излучением и распределением наночастиц покрытий по объему.

Целью данной работы было исследование влияния ионизирующего излучения на скорость электроосаждения, структуру и свойства покрытий на основе никеля, наноструктурированных наночастицами Au, полученных методом лазерной абляции [1].

## Методики исследования

Покрытия Ni/Au получали из промышленного электролита, ( $\text{NiSO}_4 - 170 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{MgSO}_4 - 40 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 60 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{NaCl} - 7.5 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 27.5 \text{ г/дм}^3$ ). Концентрация наночастиц золота в электролите составляла  $0.5 \text{ г/дм}^3$ .

Покрытия осаждались при плотностях тока от 1 до  $3 \text{ А/дм}^2$ .

Микротвердость покрытий Ni/Au измерялась на цифровом твердомере KASON 59-HV, согласно ГОСТ 2999. Исследова-

лись покрытия, сформированные в поле рентгеновского ( $0.07 \text{ нм}$ ) и УФ-излучения ( $207 \text{ нм}$ ).

## Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены графики зависимости исследования массового прироста Ni/Au покрытий, полученных из электролитов с концентрацией наночастиц Au  $0.5 \text{ г/дм}^3$ , облученных рентгеновским ( $0.07 \text{ нм}$ ) и УФ-излучением ( $207 \text{ нм}$ ).

Обнаружено, что с увеличением плотности катодного тока осаждения массовый прирост покрытий увеличивается. На рисунке 1 видно, что изменение массового прироста покрытий Ni/Au с увеличением плотности тока осаждения увеличивается практически линейно, что коррелирует с законами Фарадея.

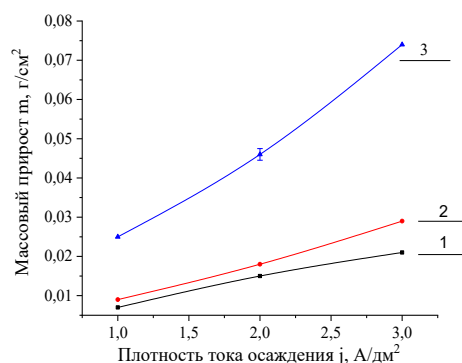


Рис. 1. Зависимость массового прироста на единицу площади покрытий Ni/Au от плотности тока в поле излучения (1 – к.о.; 2 – обл. UV; 3 – обл. X-ray)

Fig. 1. Dependencies of the mass gain per unit area of the Ni/Au coatings over the current density in the field of radiation (1 – control; 2 – UV; 3 – X-ray)

Обнаружено, что действие УФ- и рентгеновского излучения на процесс электрокристаллизации композиционных покрытий Ni/Au из водных электролитов приводит к увеличению скорости наращивания покрытий за счет увеличения потоков диффундирующих ионов восстанавливаемых металлов к катоду.

Показано, что при воздействии рентгеновским излучением на электролит, содержащие наночастицы золота, скорость осаждения композиционных покрытий значительно выше, чем при воздействии

ультрафиолетовым излучением. Данная закономерность наблюдается для всех исследуемых плотностей катодного тока осаждения. Предположительно, данный эффект обусловлен более интенсивными радиационно-химическими превращениями, протекающими в водных электролитах при воздействии ионизирующего рентгеновского излучения нежели при воздействии УФ-излучения [3].

Представляло интерес исследование влияния ионизирующего излучения на структуру и свойства покрытий из электролитов, содержащих наночастицы благородных металлов. Методами растровой электронной микроскопии исследована структура никелевых покрытий с наночастицами золота, сформированных в поле рентгеновского (0.07 нм) и УФ (207 нм) излучения.

Было обнаружено, что морфология поверхности образцов, сформированных в условиях облучения рентгеновским и УФ-излучением, отличается от контрольных Ni/Au мелкозернистой структурой и наличием мелкодисперсных образований, указывающих на повышенную гладкость.

Результаты измерения микротвердости Ni/Au, полученных при различной плотности тока, облученных в процессе электроосаждения рентгеновским и УФ-излучением, приведены на рисунке 2.

На представленных зависимостях микротвердости от плотности тока осаждения КЭП Ni/Au видно монотонное увеличение микротвердости покрытий с ростом плотности тока осаждения, что связано формированием мелкозернистых покрытий при повышенной скорости электрокристаллизации в интервале рабочих плотностей тока.

Анализ зависимостей, полученных для образцов, осажденных в условиях облучения, указывает, что воздействие рентгеновским излучением (0.07 нм) и УФ-излучением (207 нм) на электролит в процессе электроосаждения КЭП Ni/Au приводит к формированию покрытий с по-

вышенной твердостью в сравнении с необлучаемыми образцами.

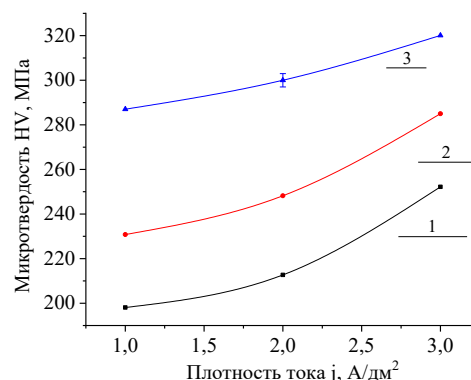


Рис. 2. Зависимости микротвердости покрытий Ni/Au от плотности тока в поле излучения (1 – к.о.; 2 – обл. UV; 3 – обл. X-ray)

Fig. 2. Dependencies of the microhardness of Ni/Au coatings over the current density in the field of radiation (1 – control; 2 – UV; 3 – X-ray)

Увеличение микротвердости облучаемых покрытий связано с их плотностью, которая в свою очередь зависит от условий кристаллизации и количества наночастиц в покрытии [4].

Поскольку электроосаждение велось при воздействии рентгеновским и УФ-излучением на электролит, то можно предположить, что вследствие радиационно-химических превращений в облучаемых электролитах и интенсификации диффузионных процессов продуктами радиолиза происходит формирование КЭП Ni/Au с повышенной плотностью.

## Заключение

Проведены исследования влияния ионизирующего излучения на скорость электроосаждения, структуру и свойства покрытий на основе никеля, наноструктурированных наночастицами Au, полученных методом лазерной абляции.

В ходе исследований было установлено, что действие рентгеновского излучения на процесс электроосаждения композиционных покрытий Ni/Au на подложки из низкоуглеродистой стали 08кп приводит к возрастанию массового прироста на единицу площади и скорости наращивания покрытий за счет увеличения потоков

диффундирующих ионов восстанавливаемых металлов к катоду, а также формированию сплошных компактных покрытий, с повышенной плотностью.

Обнаружено увеличение микротвердости (HV) облучаемых композиционных Ni/Au покрытий в сравнение с контрольными КЭП. Установлены зависимости микротвердости от плотности тока осаждения КЭП Ni/Au, полученных при рентгеновском и УФ-излучении, заключающиеся в увеличении микротвердости покрытий с увеличением плотности тока осаждения.

### Библиографические ссылки

1. Valko N.G., Koltunowicz T.N., Anishchik V.M., Yeustsihneyeva V.P. Investigation of physical properties of CoNiFe coatings electrodeposited on the X-rays. 11th International Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation». (25-28 June 2019), Lublin; 2019. P. 52.
2. Ануфрик С.С., Валько Н.Г., Евстигнеева В.П., Анучин С.Н. Влияние ионизирующего излучения на степень кристалличности композиционных Ni/Ag покрытий. В кн.: Исаев В.А. редактор. Материалы XXVI Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар. Краснодар: Издательский центр КГАУ; 2020. С. 120-124.
3. Ershov B.G., Kelm M., Janata E. Pulse radiolysis studies of the reactions of  $e_{aq}^-$  and OH with  $ClO_3^-$  ions in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 2000; 59(3): 309-312.
4. Valko N., Kasperovich A., Lavysh A.V., Parafinuk D.A. Electrodeposition of composite coatings with  $SiO_2$  nanopowder in the X-rays. *Nanomaterials* 2017; 2: 247.
5. Anufrik S.S., Valko N.G., Evstigneeva V.P., Anuchin S.N. Vliyanie ioniziruyushchego izlucheniya na stepen kristallichnosti kompozitsionnykh Ni/Ag pokrytiy. [Influence of ionizing radiation on the degree of crystallinity of composite Ni/Ag coatings]. V kn.: Isaev V.A. redaktor. Materialy XXVI Mezhdunarodnoy konferentsii «Optika i spektroskopiya kondensirovannykh sred», g. Krasnodar. Krasnodar: Izdatelskiy tsentr KGAU; 2020. S. 120-124. (In Russian).
6. Ershov B.G., Kelm M., Janata E. Pulse radiolysis studies of the reactions of  $e_{aq}^-$  and OH with  $ClO_3^-$  ions in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 2000; 59(3): 309-312.
7. Valko N., Kasperovich A., Lavysh A.V., Parafinuk D.A. Electrodeposition of composite coatings with  $SiO_2$  nanopowder in the X-rays. *Nanomaterials* 2017; 2: 247.

### References

1. Valko N.G., Koltunowicz T.N., Anishchik V.M., Yeustsihneyeva V.P. Investigation of physical properties of CoNiFe coatings electrodeposited on the X-rays. 11th International Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation». (25-28 June 2019), Lublin; 2019. P. 52.
2. Anufrik S.S., Valko N.G., Evstigneeva V.P., Anuchin S.N. Vliyanie ioniziruyushchego izlucheniya na stepen kristallichnosti kompozitsionnykh Ni/Ag pokrytiy. [Influence of ionizing radiation on the degree of crystallinity of composite Ni/Ag coatings]. V kn.: Isaev V.A. redaktor. Materialy XXVI Mezhdunarodnoy konferentsii «Optika i spektroskopiya kondensirovannykh sred», g. Krasnodar. Krasnodar: Izdatelskiy tsentr KGAU; 2020. S. 120-124. (In Russian).
3. Ershov B.G., Kelm M., Janata E. Pulse radiolysis studies of the reactions of  $e_{aq}^-$  and OH with  $ClO_3^-$  ions in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 2000; 59(3): 309-312.
4. Valko N., Kasperovich A., Lavysh A.V., Parafinuk D.A. Electrodeposition of composite coatings with  $SiO_2$  nanopowder in the X-rays. *Nanomaterials* 2017; 2: 247.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКРАНИРОВАНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ СТЕКЛАМИ

А.Л. Козловский<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

<sup>2)</sup>Институт ядерной физики Министерства Энергетики, Алматы, Казахстан,  
kozlovskiy.a@inp.kz

В работе представлены результаты исследования эффективности экранирования гамма-излучения с энергиями от 130 до 1270 кэВ  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  стеклами с различным соотношением  $\text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Анализ полученных образцов с применением метода рентгеновской дифракции показал, что вне зависимости от концентрации  $\text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  природа стекол остается аморфной. Однако увеличение  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекол приводит к увеличению прочности и твердости стекол, а также повышению устойчивости к трещинообразованию. В качестве экспериментов для оценки экранирующих характеристик были выбраны три типа источников гамма-излучения с энергиями 130, 660 и 1270 кэВ. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что наибольшей эффективностью экранирования обладают структуры с большим содержанием в составе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** стекла; эффективность экранирования; ионизирующее излучение; гамма-кванты.

## RESEARCH OF THE EFFICIENCY OF SHIELDING OF GAMMA RADIATION OF $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ BY GLASSES

A.L. Kozlovskiy<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>2)</sup>The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

The paper presents the results of a study of the efficiency of screening gamma radiation with energies from 130 to 1270 keV  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses with different ratios of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Analysis of the obtained samples using the X-ray diffraction method showed that, regardless of the concentration of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , the nature of the glasses remains amorphous. However, an increase in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in the composition of glasses leads to an increase in the strength and hardness of glasses, as well as an increase in resistance to cracking. Three types of gamma radiation sources with energies of 130, 660, and 1270 keV were chosen as experiments to evaluate the shielding characteristics. In the course of the experiments, it was found that the structures with a high content of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  have the highest screening efficiency.

**Keywords:** glass; shielding efficiency; ionizing radiation; gamma quanta.

### Введение

В последние годы одними из перспективных защитных материалов, обладающих достаточно хорошей прозрачностью, являются аморфноподобные стекла или керамики на основе  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{CeO}_2$  и т.д. [1-3]. Интерес со стороны исследователей к данным структурам обусловлен их уникальным сочетанием структурных, оптических, прочностных свойств, а также высокой плотностью, сравнимой с плотностью свинца. Большой интерес среди всех комбинаций данных оксидов представляют структуры на основе  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , обладающие не только хорошими

показателями прочности и оптических характеристик, но и высокими показателями экранирующих характеристик [4, 5]. Особенностью данного класса материалов является их прочность и твердость, что позволяет их использовать в условиях повышенного трения, а высокая устойчивость к деградации и химическая инертность делает данные стекла перспективными кандидатами для использования их в агрессивных средах.

На основании вышесказанного, данная работа посвящена исследованию влияния допирования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  стекол на основе  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ , а также оценке их прочностных, оптических и экранирующих характеристик.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных компонент для синтеза стекол были выбраны следующие оксиды  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . После перемалывания в планетарной мельнице полученные образцы подвергались термическому спеканию в муфельной печи при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 5 ч с последующей закалкой на воздухе. После отжига исследуемые образцы представляли собой пластинки зеленоватого и желтого цвета, обладающие высокой прозрачностью.

Согласно данным рентгеновской дифракции исследуемые образцы обладают аморфной природой, так как на анализируемых дифрактограммах не было обнаружено четких рефлексов, характерных для кристаллических фаз. Полученные данные свидетельствуют о том, что выбранные условия синтеза (перемалывание и последующий отжиг при температуре  $1000^\circ\text{C}$ ) позволяют получать аморфные стекла.

Определение влияния допирования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на экранирующие характеристики синтезированных стекол проводилась путем определения прошедшей интенсивности через стекло толщиной 10 мм от источников гамма-квантов  $\text{Co}^{57}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Na}^{22}$  с энергиями 130, 660 и 1270 кэВ, соответственно.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен график изменения величины ослабления потока гамма-квантов от трех источников  $\text{Co}^{57}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Na}^{22}$  с энергиями 130, 660 и 1270 кэВ, соответственно. Величина эффективности экранирования вычислялась на основе полученных значений интенсивностей спектров гамма-излучения  $I$  и  $I_0$  до и после экранирования.

Как видно из представленных данных, в случае низкоэнергетических гамма-квантов, генерируемых источником  $\text{Co}^{57}$ , эффективность экранирования для всех образцов превышает 75 %, что составляет ослабление потока на три четверти. При

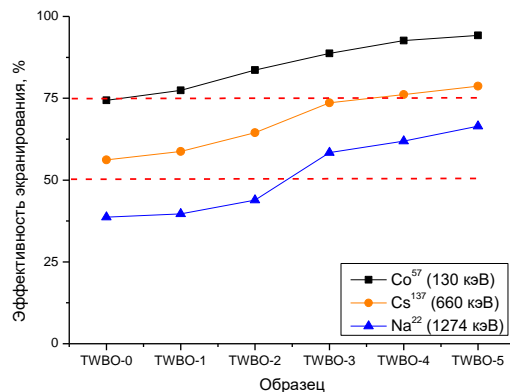


Рис. 1. Данные результатов ослабления потока гамма-квантов с различной энергией после прохождения через экранирующее стекло (пунктирными линиями обозначены положения ослабления потока гамма-квантов на половину и три четверти от начального значения интенсивности)

Fig. 1. Data on the results of attenuation of the flux of gamma quanta with different energies after passing through the screening glass (dashed lines indicate the positions of attenuation of the flux of gamma quanta by half and three quarters of the initial value of the intensity)

этом для образцов TWBO-4 and TWBO-5 эффективность экранирования составляет более 93 %, что свидетельствует о том, что практически все гамма-кванты поглощаются в данных стеклах.

В случае гамма-квантов, генерируемых источником  $\text{Cs}^{137}$  величина эффективности экранирования составляет от 56 до 78 %. При этом, как и в случае с гамма-квантами с энергией 130 кэВ, наибольшей эффективностью экранирования обладают образцы TWBO-4 and TWBO-5 для которых наблюдается снижение эффективности потока гамма-квантов на величину более 75 %. Для гамма-квантов с энергией более 1.0 МэВ, которым характерно преобладание процессов образования электрон-позитронных пар над процессами фотоэффекта и Комптон эффекта, эффективность экранирования при заданной толщине стекол составляет от 35 до 65 %. При этом для трех образцов TWBO-3, TWBO-4 and TWBO-5 эффективность экранирования выше 50 %, что соответствует поглощению более половины гамма-квантов и снижению интенсивности потока в два раза. Такие показатели сви-



детельствуют о том, что добавление  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в процентном содержании выше 15 % приводит к существенному увеличению эффективности экранирования.

Как известно, для низкоэнергетических гамма-квантов, характерным процессом взаимодействия с веществом являются процессы фотоэффекта, при котором происходит полное поглощение гамма-кванта атомом, сопровождающего вылетом электрона с атомной оболочки. При этом выбитые электроны хорошо поглощаются электронными ловушками, возникающими в результате изменения величины края фундаментального поглощения. Также при данных энергиях гамма-квантов в процесс взаимодействия гамма-квантов с веществом вносит свой вклад процесс упругого соударения гамма-квантов с атомами вещества (так называемый процесс когерентного рассеяния или релеевское рассеяние). При этом в таком взаимодействии не происходит ни процессов ионизации, ни процессов возбуждения атомов. Для высокоэнергетических гамма-квантов процессы взаимодействия сопровождаются образованием электрон-позитронных пар в большей степени, чем все остальные процессы. Образование электрон-позитронных пар в структуре стекол может привести к формированию каскадов вторичных частиц (электронов и позитронов), которые также оказывают влияние на экранирующие свойства материалов. В свою очередь, измененная электронная структура стекол с образованными в ней дополнительными поглощающими ловушками за счет эффекта допирования может привести к поглощению электронов, тем самым снижая интенсивность потока гамма-излучения.

### Заключение

В работе представлены результаты исследования прочностных, оптических и

экранирующих гамма-излучение характеристик защитных стекол типа  $0.5\text{TeO}_2-(0.5-x)\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В качестве компонента допанта, относительно которого рассматривалось изменение всех вышеуказанных свойств, был выбран  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Согласно полученным данным экранирующих характеристик наибольшей эффективностью экранирования обладают образцы TWBO-4 и TWBO-5, для которых наблюдается снижение интенсивности гамма-квантов, которое варьируется от 50 % (для гамма-квантов с энергией 1270 кэВ) до 75 % и 96 % для гамма-квантов с энергией 660 кэВ и 130 кэВ соответственно. Величина эффективности экранирования выше 50 % для образцов TWBO-4 и TWBO-5 в случае экранирования гамма-квантов с энергией 1270 кэВ обусловлена наличием дополнительных электронных ловушек и полос поглощения, приводящих к дополнительному поглощению образовавшихся электрон-позитронных пар.

### Библиографические ссылки/ References

1. Sayyed M.I., et al. Radiation shielding properties of pentatarnary borate glasses using MCNPX code. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018; (121): 17-21.
2. Temir A., et al. Study of gamma radiation shielding efficiency with radiation-resistant  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-WO}_3$  ceramics. *Solid State Sciences* 2021; (115): 106604.
3. Temir A., et al. Synthesis, phase transformations, optical properties and efficiency of gamma radiation shielding by  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-WO}_3$  ceramics. *Optical Materials* 2021; (113): 110846.
4. Kozlovskiy A.L., and Zdorovets M.V. Effect of doping of  $\text{Ce}^{4+/3+}$  on optical, strength and shielding properties of  $(0.5-x)\text{TeO}_2-0.25\text{MoO}-0.25\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{CeO}_2$  glasses. *Materials Chemistry and Physics* 2021: 124444.
5. Temir A., et al. Study of the effect of doping  $\text{CeO}_2$  in  $\text{TeO}_2\text{-MoO-Bi}_2\text{O}_3$  ceramics on the phase composition, optical properties and shielding efficiency of gamma radiation. *Optical Materials* 2021; (115): 111037.

## РАДИАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДАТЧИКОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ n-InSb-i-GaAs

Е.А. Колесникова<sup>1)</sup>, А.К. Кулешов<sup>1)</sup>, Д.П. Русальский<sup>1)</sup>, В.А. Гуринович<sup>2)</sup>

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

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

<sup>2)</sup>ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,  
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

В работе проведены исследования влияния облучения пучком электронов с энергией 5.5 МэВ дозой  $2.5 \cdot 10^{13}$  эл./см<sup>2</sup> и гамма-квантами Co<sup>60</sup> с экспозиционной дозой не менее  $9 \cdot 10^{14}$  кв./см<sup>2</sup> на магнитные и электрические свойства образцов преобразователя Холла, преобразователя угловых перемещений и терморезистора. Образцы датчиков были изготовлены на основе структур n-InSb-i-GaAs, сформированных методом взрывного термического испарения в рамках Программы Союзного государства «Технология-СГ». Проведенное облучение является имитацией космического радиационного воздействия с поглощенной дозой не менее  $5 \cdot 10^5$  рад. Проведенные исследования показали, что в результате облучения свойства датчиков изменились незначительно, т.е. датчики и структуры n-InSb-i-GaAs обладают высокой стойкостью к указанным радиационным воздействиям.

**Ключевые слова:** n-InSb-i-GaAs; взрывное термическое испарение; преобразователь Холла; преобразователь угловых перемещений; терморезистор; радиационная стабильность.

## RADIATION STABILITY OF SENSORS MANUFACTURED ON THE BASIS OF n-InSb-i-GaAs

E.A. Kolesnikova<sup>1)</sup>, A.K. Kuleshov<sup>1)</sup>, D.P. Rusalsky<sup>1)</sup>, V.A. Gurinovitch<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, KolesnikEA@bsu.by

<sup>2)</sup>SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»,  
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

In this work, studies have been carried out on the effect of irradiation with an electron beam with an energy of 5.5 MeV with a dose of  $2.5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> and with Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -irradiation with an exposure dose of at least  $9 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> on the magnetic and electrical properties of samples of Hall converter, transducer of angular displacements and thermistor. Samples of sensors were made on the basis of n-InSb-i-GaAs structures formed by explosive thermal evaporation within the framework of grant 2.3.2.2 of the Program of the Union State "Technology-SG" and are intended for use in outer space as part of space satellites. The irradiation performed is an imitation of cosmic radiation exposure with an absorbed dose of at least  $5 \cdot 10^5$  rad. The studies carried out have shown that, as a result of irradiation, the properties of the sensors changed insignificantly; n-InSb-i-GaAs sensors and structures are highly resistant to the specified radiation effects.

**Keywords:** n-InSb-i-GaAs; explosive thermal evaporation; Hall converter; angular displacement transducer; thermistor; radiation stability.

### Введение

Антимонид индия (InSb) – это узкозонный прямозонный полупроводник группы A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, который обладает рекордно высокой подвижностью электронов. За счет своих свойств InSb находит широкое применение в области микроэлектроники. На основе InSb изготавливают различные датчики, в том числе датчики Холла, вы-

сокочувствительные фотоэлементы, оптические фильтры и т.д. [1], которые, в том числе, могут использоваться для комплектации космических аппаратов. Для таких датчиков важной характеристикой является способность выдерживать радиационное воздействие, характерное для открытого космоса. В данной работе проведено исследование ряда датчиков, изго-

товленных на основе InSb и подвергнутых радиационному воздействию, имитирующему космические условия.

### Материалы и методы исследования

Создание чувствительного элемента для изготавливаемых датчиков проводилось путем осаждения антимолибдита индия на пластины полупроводникового монокристаллического GaAs (100) методом взрывного термического испарения [2]. На основе сформированного таким образом материала n-InSb-i-GaAs были разработаны и изготовлены типоряд датчиков: преобразователи Холла (ПХ), преобразователи угловых перемещений (ПУП) и терморезисторы (ТР), в количестве трех штук каждого. Для имитации космического радиационного воздействия датчики были подвергнуты облучению пучком электронов на линейном ускорителе У-003 с энергией 5.5 МэВ и дозой  $2.5 \cdot 10^{13}$  эл./см<sup>2</sup> (поглощенная доза порядка  $7 \cdot 10^5$  рад) или гамма-квантами Co<sup>60</sup> на гамма-установке «Исследователь» с экспозиционной дозой не менее  $9 \cdot 10^{14}$  кв./см<sup>2</sup> (поглощенная доза порядка  $5 \cdot 10^5$  рад) при мощности поглощенной дозы 9 рад/с (оценено по кремнию). Системы для орбитальных космических аппаратов для использования в естественных радиационных условиях выполняются с радиационной стойкостью  $10^6$  рад в течение 5 лет [3]. Для определения радиационной стабильности датчиков были проведены измерения их магнитных и электрических свойств до и после имитационного облучения.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1-4 и в табл. 1-3 представлены результаты измерений характеристик образцов ПХ, ПУП и ТР до и после облучения. Для образцов ПХ производилось определение входного/выходного электрического сопротивления и температурной зависимости э.д.с. Холла до и после облучения электронами (рис. 1, табл. 1). Для образцов ПУП производилось определение входного/выходного электриче-

Таблица 1. Результаты определения входного ( $R_{in}$ ) и выходного ( $R_{out}$ ) электрического сопротивления образцов преобразователя Холла до и после облучения электронами

Table 1. The results of determining the input ( $R_{in}$ ) and output ( $R_{out}$ ) electrical resistance of the Hall converter samples before and after electron irradiation

Обра- зец №	До облучения		После облучения	
	$R_{in}$ , Ом	$R_{out}$ , Ом	$R_{in}$ , Ом	$R_{out}$ , Ом
1	$12.69 \pm 0.21$	$13.02 \pm 0.21$	$12.72 \pm 0.21$	$13.03 \pm 0.21$
2	$14.88 \pm 0.21$	$13.83 \pm 0.21$	$14.92 \pm 0.21$	$13.67 \pm 0.21$
3	$17.75 \pm 0.22$	$15.70 \pm 0.22$	$17.62 \pm 0.22$	$15.46 \pm 0.22$

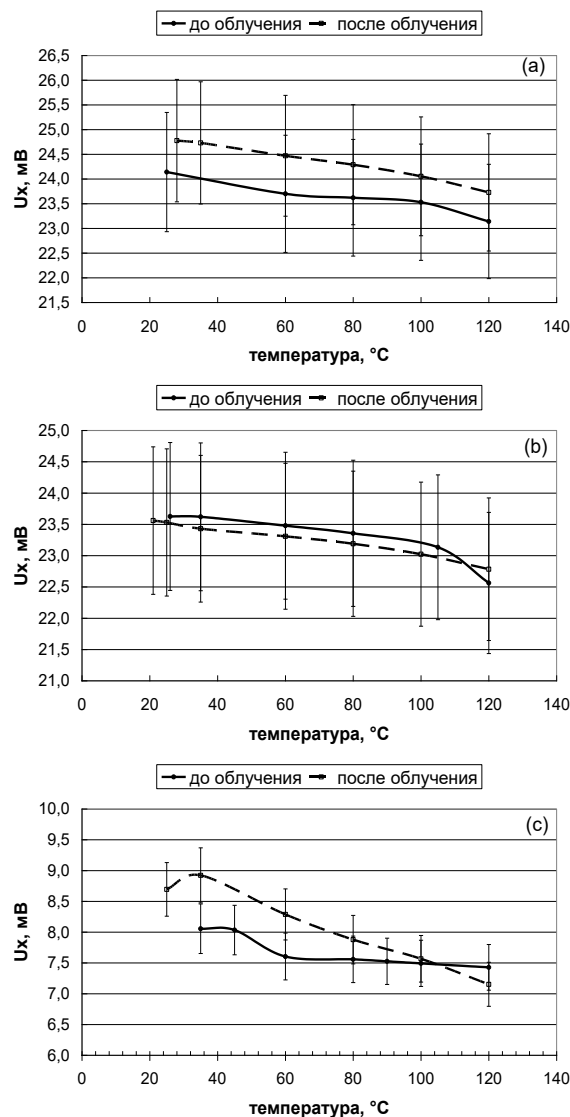


Рис. 1. Температурная зависимость э.д.с. Холла образцов преобразователя Холла до и после облучения электронами: (а) образец № 1; (б) образец № 2; (с) образец № 3.

Fig. 1. Temperature dependence of the Hall emf of the Hall converter samples before and after electron irradiation: (a) sample No.1; (b) sample No.2; (c) sample No.3.

Таблица 2. Результаты определения входного и выходного электрического сопротивления образцов преобразователя угловых перемещений до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$  (погрешность измерений  $\pm 0.21 \text{ Ом}$ )

Table 2. The results of determining the input ( $R_{\text{in}}$ ) and output ( $R_{\text{out}}$ ) electrical resistance of the samples of transducer of angular displacements before and after  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -irradiation (measurement error  $\pm 0.21 \text{ Ohm}$ )

Образец №	До облучения		После облучения	
	$R_{\text{in}}, \text{Ом}$	$R_{\text{out}}, \text{Ом}$	$R_{\text{in}}, \text{Ом}$	$R_{\text{out}}, \text{Ом}$
1	9.86	10.38	10.03	10.99
2	10.28	11.42	10.55	11.62
3	8.24	8.95	8.08	9.02

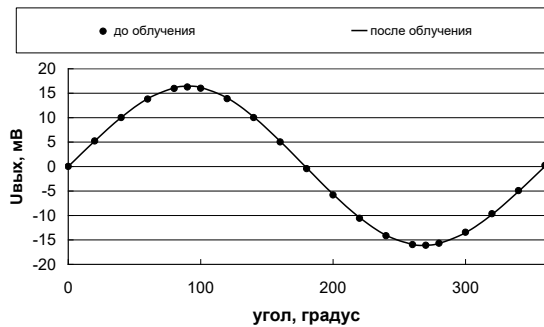


Рис. 2. Зависимость выходного напряжения от угла поворота для образца преобразователя угловых перемещений №1 при комнатной температуре до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$

Fig. 2. Dependence of the output voltage on the angle of rotation for the sample of the angular displacement transducer No.1 at room temperature before and after  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -irradiation

ского сопротивления и зависимости выходного напряжения от угла поворота при комнатной температуре, при минус  $50^\circ\text{C}$  и плюс  $85^\circ\text{C}$  до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$  (рис. 2-3, табл. 2).

Зависимости выходного напряжения от угла поворота во всем диапазоне углов от 0 до 360 градусов при комнатной температуре для образца ПУП №1 до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$  представлены на рис. 2. Это типичные зависимости – для остальных образцов ПУП и температур зависимости подобны. На рис. 3 представлено более детальное сравнение зависимостей выходного напряжения от угла поворота образца ПУП №1 в диапазоне углов от 80 до 100 градусов при комнатной температуре, при минус  $50^\circ\text{C}$  и плюс  $85^\circ\text{C}$  до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$ . В данном диапазоне углов

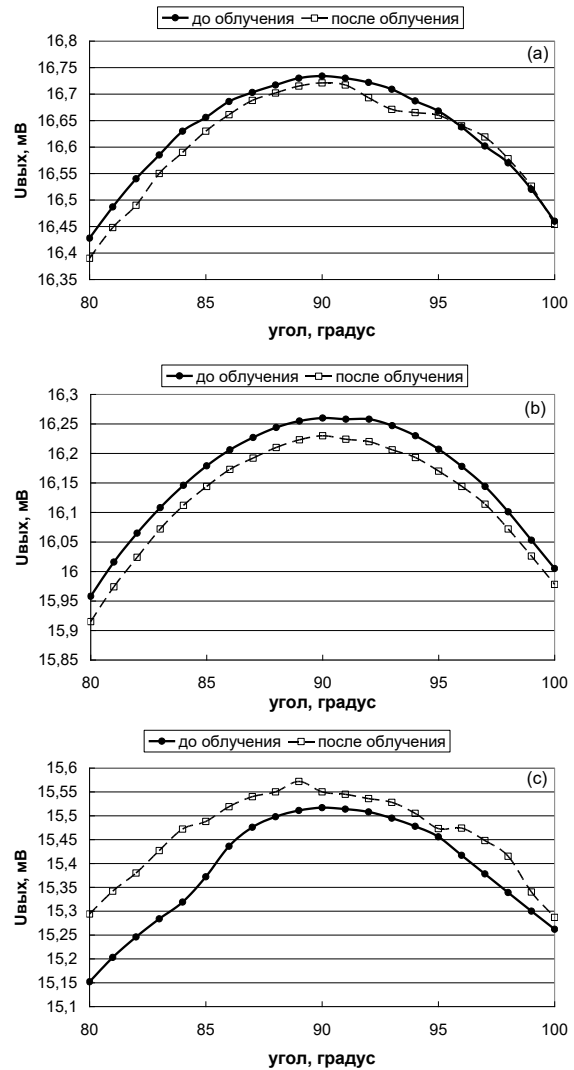


Рис. 3. Зависимость выходного напряжения от угла поворота образца преобразователя угловых перемещений №1 при разных температурах до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$ : (a) минус  $50^\circ\text{C}$ ; (b) комнатная температура; (c) плюс  $85^\circ\text{C}$

Fig. 3. Dependence of the output voltage on the angle of rotation of the sample of the angular displacement transducer No.1 at different temperatures before and after  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -irradiation: (a) minus  $50^\circ\text{C}$ ; (b) room temperature; (c) plus  $85^\circ\text{C}$

значение выходного напряжение наибольшее, и поэтому происходит его наибольшее изменение при облучении. Для остальных образцов также были проведены такие исследования, и были получены подобные результаты.

Для образцов ТР до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$  производилось определение зависимости сопротивления от комнатной температуры до  $150^\circ\text{C}$ , температурного коэффициента сопротив-

ления и электрического сопротивления при температуре жидкого азота (рис. 4, табл. 3).

Таблица 3. Результаты определения электрического сопротивления при температуре жидкого азота (R) и температурного коэффициента сопротивления (ТКС) образцов терморезистора до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$

Table 3. The results of determination of electrical resistance at liquid nitrogen temperature (R) and temperature coefficient of resistance (TCR) of thermistor samples before and after  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -irradiation

Образец №	До облучения		После облучения	
	R, Ом	ТКС, %/°C	R, Ом	ТКС, %/°C
1	7400 ± 370	-0.96	7300 ± 365	-0.97
2	4289 ± 215	-0.91	4350 ± 218	-0.93
3	5200 ± 260	-0.93	5160 ± 258	-0.96

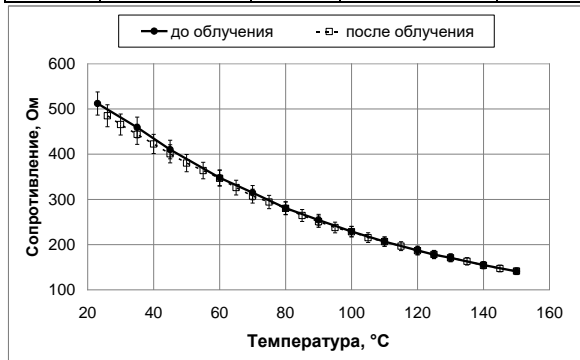


Рис. 4. Зависимость сопротивления от температуры образца терморезистора № 1 до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$

Fig. 4. Dependence of the resistance on the temperature of the sample of thermistor No.1 before and after  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -irradiation

На рис. 4 представлены зависимости сопротивления от температуры образца ТР №1 до и после облучения гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$ , которые являются типичными для остальных образцов ТР. Как видно из представленных результатов, параметры датчиков в результате облучения изменились незначительно. В большинстве случаев изменение параметров в результате облучения либо находится в пределах ошибки измерения, либо не превышает 1 %.

## Заключение

Методом взрывного термического испарения были синтезированы структуры n-InSb-i-GaAs, на основе которых были

изготовлены преобразователи Холла, преобразователи угловых перемещений и терморезисторы. Изготовленные датчики продемонстрировали высокую радиационную стойкость к облучению пучком электронов с энергией 5.5 МэВ и дозой  $2.5 \cdot 10^{13}$  эл./см<sup>2</sup> и гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$  с экспозиционной дозой не менее  $9 \cdot 10^{14}$  кв./см<sup>2</sup>, что является имитацией космического радиационного воздействия с поглощенной дозой не менее  $5 \cdot 10^5$  рад.

Работа выполнена в рамках задания 1.3 «Дефектно-примесная инженерия радиационно-индуцированных центров в полупроводниковых приборных структурах» государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии».

## Библиографические ссылки

1. Болванович Э.И. Полупроводниковые пленки и миниатюрные измерительные преобразователи. Минск: Наука и техника; 1981. 214 с.
2. Uglov V. V., Drapezo A.P., Kuleshov A.K., Rusalsky D.P., Kolesnikova E.A. Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100). *High Temperature Material Processes* 2021. 25(1): 71-80.
3. Егоров Д.А., Рупасов А.В., Унтилов А.А. Проблемы обеспечения радиационной стойкости волоконно-оптических гироскопов и пути ее повышения (обзор). *Гироскопия и навигация* 2018. 26(4-103): 23-42.

## References

1. Bolvanovich Je.I. Poluprovodnikovye plenki i miniaturnye izmeritel'nye preobrazovateli [Semiconductor Films and Miniature Transducers]. Minsk: Nauka i tehnika; 1981. 214 p. (In Russian).
2. Uglov V. V., Drapezo A.P., Kuleshov A.K., Rusalsky D.P., Kolesnikova E.A. Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100). *High Temperature Material Processes* 2021. 25(1): 71-80.
3. Egorov D.A., Rupasov A.V., Untilov A.A. Problemy obespecheniya radiacionnoj stojkosti volokonno-opticheskikh giroskopov i puti ee povyshenija (obzor). [Problems of ensuring radiation resistance of fiber-optic gyroscopes and ways to improve it (review)]. *Giroskopiya i navigacija* 2018. 26(4-103): 23-42 (In Russian).

## ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiAlN

С.В. Константинов<sup>1)</sup>, Е. Wendler<sup>2)</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, В.А. Зайков<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,

svkonstantinov@bsu.by, komarovF@bsu.by

<sup>2)</sup>Университет имени Ф. Шиллера, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Йена, Германия,  
elke.wendler@uni-jena.de

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Наноструктурированные покрытия TiAlN были сформированы методом реактивного магнетронного распыления. Проведено их облучение ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Исследовано изменение элементного состава покрытий методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния ионов гелия, структурно-фазового состояния методом рентгеноструктурного анализа, механических свойств методом наноиндентирования. Установлено, что облучение вызывает уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий от 15 до 8 нм. Облучение ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ приводит к улучшению механических свойств наноструктурированных покрытий TiAlN до флюенса  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> является порогом радиационной стойкости покрытий TiAlN при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ.

**Ключевые слова:** наноструктурированные покрытия TiAlN; реактивное магнетронное распыление, ионное облучение; спектрометрия резерфордского обратного рассеяния; структурно-фазовое состояние; наноиндентирование.

## EFFECTS OF ARGON ION IRRADIATION OF NANOSTRUCTURED TiAlN COATINGS

Stanislav Konstantinov<sup>1)</sup>, Elke Wendler<sup>2)</sup>, Fadei Komarov<sup>1)</sup>, Valeriy Zaikov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, svkonstantinov@bsu.by, komarovF@bsu.by

<sup>2)</sup>Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, Jena D-07743, Germany,  
elke.wendler@uni-jena.de

<sup>3)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus

Nanostructured TiAlN coatings were formed by reactive magnetron sputtering. They were irradiated with 200 keV  $\text{Ar}^+$  ions in the fluence range  $1 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. Changes in the elemental composition of coatings were studied by Rutherford backscattering spectrometry of helium ions, the structural-phase state by X-ray structural analysis, and mechanical properties by nanoindentation. It was found that irradiation causes a decrease in the average size of the crystallites of the coatings from 15 to 8 nm. It was found that irradiation with 200 keV  $\text{Ar}^+$  ions leads to an improvement in the mechanical properties of nanostructured TiAlN coatings up to a fluence of  $1 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. A fluence of  $2 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> is the threshold for the radiation resistance of TiAlN coatings when irradiated with  $\text{Ar}^+$  ions with an energy of 200 keV.

**Keywords:** nanostructured TiAlN coatings; reactive magnetron sputtering, ion irradiation; Rutherford backscatter spectrometry; structural phase state; nanoindentation.

### Введение

В настоящее время в связи с развитием космической отрасли и ядерной энергетики, разработка новых радиационно-стойких материалов и покрытий становится актуальной [1, 2]. В последние годы в

литературе широко обсуждается влияние наноструктурирования материалов на их радиационную стойкость [2]. Утверждается, что наноструктурированный материал имеет большую устойчивость к ионизирующему излучению, чем микроструктури-



рованный, из-за большой интегральной протяженности границ кристаллитов, которые действуют как стоки для радиационно-индуцированных дефектов [3]. Способность аннигилировать радиационные дефекты на интерфейсах работает как эффект «самовосстановления» материала [4-5]. В некоторых исследованиях было показано, что нитриды переходных металлов, такие как TiN, ZrN, MoN, NbN и др., могут выдерживать большие флюенсы облучения без разрушения [6-7]. Было показано, что нитрид титана TiN может быть использован в качестве покрытия оболочек ТВЭЛов из циркалия [7]. В то же время, наши предыдущие работы показали большие перспективы и востребованность покрытий TiN, TiAlN и других при облучении ионами He<sup>+</sup> 500 кэВ в диапазоне флюенсов от  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> [8]. Данное исследование посвящено изучению физических процессов и эффектов, происходящих в наноструктурированных покрытиях TiAlN при облучении высокими флюенсами ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 200 кэВ.

### Материалы и методы исследования

Исследования были проведены на образцах покрытий TiAlN, сформированных на подложках из нержавеющей стали 12X18H10T и монокристаллического кремния методом реактивного магнетронного распыления.

Нанесение покрытий TiAlN методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН 2М, оснащенной модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [9] с использованием композитной мишени TiAl.

Облучение полученных покрытий TiAlN проводилось ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 200 кэВ флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $2,5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>,  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> на ускорителе ионов ROMEО Йенского университета им. Фридриха Шиллера, Германия [1]. Все облучения проводились при комнатной температуре. Теоретические расчеты па-

раметров облучения выполнены методом Монте-Карло с использованием программы SRIM [10]. Элементный состав исходного и облученного покрытий TiAlN был исследован методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов He<sup>+</sup> с энергией 2.53 МэВ и 4.53 МэВ на ионном ускорителе JULIA Йенского университета им. Фридриха Шиллера, Германия [1]. Угол обратного рассеяния составлял 168°, разрешение детектора 15 кэВ.

Исследование структурно-фазового состояния покрытий TiAlN в исходном состоянии и после облучения осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK<sub>α</sub>) излучении при напряжении 28 кВ и анодном токе 14 мА. Измерения твердости покрытий производились методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [11]. Был использован прибор Nano Hardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Измерения и построения кривых нагрузки-разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0.05-0.1 Н.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2.53 МэВ [1] от исходного покрытия TiAlN. По результатам анализа данного спектра в составе покрытий не обнаружено кислорода, что подтверждает высокое качество сформированных покрытий. В то же время в составе покрытий кроме 27 ат % Al, 21 ат% Ti и 50.4 ат. % N обнаружено содержание 1.6 % Cu. Это означает, что покрытие сформировано в стехиометрическом состоянии. Добавление меди в малой концентрации в состав покрытия приводит к его наноструктурированию в силу того, что медь сегрегируется по границам кристаллитов и предотвращает их рост.

На рис. 2 представлены профили кон-

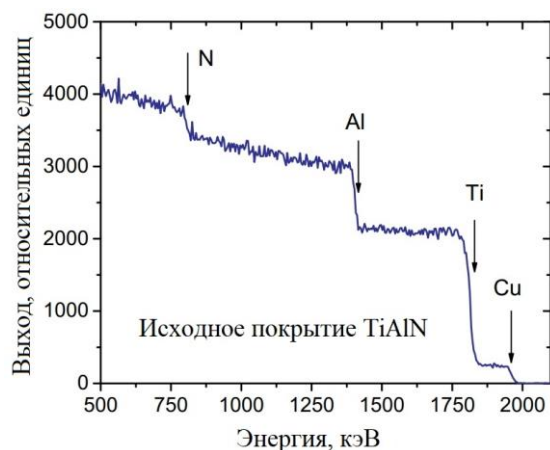


Рис. 1. Спектр резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2.53 МэВ от исходного покрытия TiAlN

Fig. 1. Spectrum of Rutherford backscattering of helium ions with an energy of 2.53 MeV from the initial TiAlN coating

концентрации аргона в покрытиях TiAlN после облучения с различными флюенсами [1] и смоделированные в программном комплексе SRIM [10] распределения (пунктирными линиями). Установлено, что облучение вызывает селективное распыление азота из покрытий с увеличением относительной концентрации атомов Ti, Al и Cu. Установленная методом POP концентрация внедренного аргона достигает 7 ат. % при флюенсе  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и 8 ат. % при флюенсе  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Исходя из анализа методом POP установлено, что распределение элементов в покрытиях TiAlN остается практически однородным после облучения, однако, пропорционально уменьшается в области локализации концентрации внедренного аргона.

Важно отметить хорошее согласие теоретически рассчитанных и экспериментально полученных концентраций внедренного аргона. Установлено, что концентрация аргона в покрытиях остается неизменной как минимум в течение 7 месяцев после имплантации аргона, о чем свидетельствуют наши проведенные исследования [1].

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlN, нанесенных на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения

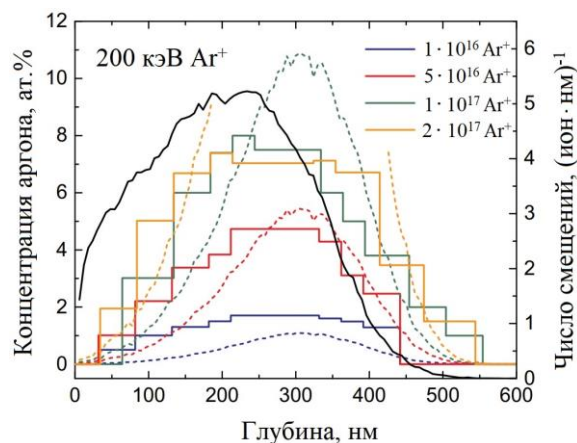


Рис. 2. Концентрационные профили внедренного с различными флюенсами аргона в покрытия TiAlN и зависимость числа первично выбитых атомов. Сплошные линии построены по результатам POP, пунктирные линии рассчитаны по SRIM

Fig. 2. Concentration profiles of argon embedded with different fluences into TiAlN coatings and the dependence of the number of primary knocked-out atoms. Solid lines are based on RBS results, dotted lines are based on SRIM

ионами аргона  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ и флюенсами  $2.5 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Так как рентгеновские лучи проникают на глубину образцов большую, чем толщина покрытий, зафиксированы рефлексы  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  от упрочненных химико-термической обработкой стальных подложек [12]. Обнаружено, что покрытие TiAlN представляет собой однофазный твердый раствор на основе кристаллической ГЦК решетки типа NaCl. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера средний размер кристаллитов исходного покрытия составил величину  $15 \pm 2$  нм. После облучения в диапазоне флюенсов от  $2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не обнаружено сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N покрытий. При флюенсе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается небольшое разделение пика (Ti, Al)N 220. Это свидетельствует о начале спиновальной фазовой сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N на ГЦК TiN и гексагональный AlN.

Обнаружено уменьшение среднего размера кристаллитов покрытия от начального до величин  $(12 \pm 2)$  нм после облучения с флюенсом  $2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,

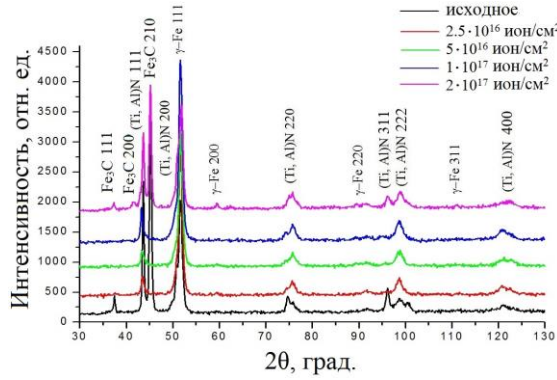


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlN, нанесенный на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами аргона  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ и флюенсами  $2.5 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

Fig. 3. X-ray diffraction patterns from TiAlN coatings deposited on 12Kh18N10T stainless steel substrates before and after irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions with an energy of 200 keV and fluences  $2.5 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>

( $10 \pm 2$ ) нм с флюенсом  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, и ( $8 \pm 2$ ) нм с флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. При флюенсе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> рассчитанный размер кристаллитов фазы TiN составил ( $20 \pm 2$ ) нм, а фазы AlN – ( $15 \pm 2$ ) нм. Однако при данном флюенсе присутствует еще фаза (Ti, Al)N, средний размер кристаллитов которой составил величину ( $8\text{--}10 \pm 2$ ) нм. Подобная ситуация наблюдалась нами в предыдущих работах по облучению наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (Ti-HfZrVNb)N ионами  $\text{He}^+$  с энергией 500 кэВ и флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>– $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> [5, 8].

На рис. 4 представлены зависимости механических характеристик покрытий TiAlN от флюенса облучения ионами аргона, построенные по результатам наноиндентирования. Установлено, что твердость покрытий растет с увеличением флюенса облучения до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение флюенса до  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к уменьшению величины твердости. Такое изменение прочностных характеристик покрытий с увеличением флюенса объясняется уменьшением размера кристаллитов покрытия и последующим, при флюенсе  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, началом распада твердого раствора (Ti, Al)N. Рассчитанное отношение  $\text{H}/\text{E}^*$ , характеризу-

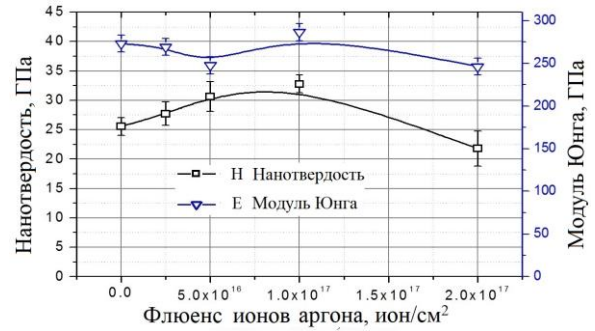


Рис. 4. Нанотвердость и модуль Юнга покрытий TiAlN как функция флюенса ионов аргона  
Fig. 4. Nanohardness and Young's modulus of TiAlN coatings as a function of argon ion fluence

ющее ударную вязкость покрытий [13], составило величину: 0.085 в исходном состоянии, 0.094 после облучения с флюенсом  $2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, 0.113 с флюенсом  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, 0.104 с флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и 0.081 с флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Как можно заметить, облучение вызывает улучшение комплекса механических характеристик покрытий до флюенса облучения  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

При флюенсе облучения  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> по-прежнему наблюдается высокая твердость, однако снижается ударная вязкость, характеризуемая отношением  $\text{H}/\text{E}^*$ . К тому же, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> вызывает начало распада твердого раствора (Ti, Al)N и уменьшение твердости. Тем не менее, даже такой высокий флюенс не приводит к блистерингу или флекингу покрытий [1]. Таким образом, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 200 кэВ может считаться пределом радиационной стойкости наноструктурированных покрытий TiAlN.

## Закключение

Исследованы эффекты влияния облучения наноструктурированных покрытий TiAlN ионами  $\text{Ar}^+$  200 кэВ в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. При данных условиях обнаружен эффект селективного распыления азота из наноструктурированных покрытий TiAlN. Никаких существенных изменений структурно-фазового состояния покрытий не обнаружено до флюенса

$2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, при котором начинается спиновальный фазовый распад твердого раствора покрытий (Ti, Al)N. Зафиксировано уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий после облучения с начального значения  $15 \pm 2$  нм до  $(12 \pm 2)$  нм после облучения с флюенсом  $2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $(10 \pm 2)$  нм с флюенсом  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, и  $(8 \pm 2)$  нм с флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Обнаружено, что облучение ионами  $Ar^+$  с энергией 200 кэВ приводит к улучшению механических свойств наноструктурированных покрытий TiAlN. Так, наилучшее сочетание свойств:  $H = 30.6$  ГПа,  $E = 248$  ГПа и отношение  $H/E^* = 0.113$  получено при облучении с флюенсом  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Облучение с флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> повышает твердость до  $H = 32.8$  ГПа и снижает ударную вязкость покрытия до  $H/E^* = 0.104$ . При флюенсе  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается снижение всех механических параметров покрытий и этот флюенс является пороговым по радиационной стойкости покрытий TiAlN при облучении ионами  $Ar^+$  с энергией 200 кэВ.

Результаты свидетельствуют о ранее предложенном механизме, согласно которому поверхности зерен и границы раздела фаз в наноструктурированных покрытиях TiAlN реализуют эффективную рекомбинацию и аннигиляцию радиационно-индуцированных точечных дефектов. Наноструктурированные покрытия TiAlN обладают высокой стабильностью и радиационной стойкостью и имеют большие перспективы практического применения в качестве радиационно-стойких защитных покрытий для оболочек ТВЭЛов ядерных реакторов и в космической технике.

### Библиографические ссылки/ References

1. Konstantinov S.V., Wendler E., Komarov F.F., Zaikov V.A. Radiation tolerance of nanostructured

- TiAlN coatings under  $Ar^+$  ion irradiation. *Surface and Coatings Technology* 2020; 386: 125493.
2. Andrievski R.A. Behavior of radiation defects in Nanomaterials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011; 29: 54.
3. Shen T.D. Radiation tolerance in a nanostructure: is smaller better? *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* 2008; 266: 921-925.
4. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions. *PhysicsUspekhi* 2017; 60: 435.
5. Konstantinov S.V., Komarov F.F. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coating TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation. *Acta Phys. Pol. A* 2019; 136(2): 303-309.
6. Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Uglov V.V., Neethling J.H., Zlotski S.V. Radiation tolerance of nanostructured ZrN coatings against swift heavy ion irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2013; 442: 507-511.
7. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H., Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water. *J. Nucl. Mater.* 2014; 451: 346-351.
8. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Strel'nitskij V.E., Pilko V.V. Effect of helium ion irradiation on the structure, the phase stability, and the microhardness of TiN, TiAlN, and TiAlYN nanostructured coatings. *Tech. Phys.* 2016; 61(5): 696-702.
9. Klimovich I.M., Kuleshov V.N., Zaikov V.A., Burmakov A.P., Komarov F.F., Lyudchik O.R. Gas flow control system in reactive magnetron sputtering technology. *Devices and Methods of Measurements* 2015; 6(2): 139-147.
10. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.
11. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004; 19(1): 3-20.
12. Komarov F.F., Konstantinov V.M., Kovalchuk A.V., Konstantinov S.V., Tkachenko H.A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear* 2016; 352-353: 92-101.
13. Leyland A., Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology* 2004; 177-178: 317-324.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

В.К. Ксеневиц, Д.В. Адамчук, В.А. Доросинец  
*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,  
e-mail: ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by, dorosinets@bsu.by*

С использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света исследована микроструктура пленок оксидов олова, легированных никелем. Синтез пленок проводился методом магнетронного распыления оловянной мишени со вставками из никеля (1–2 полоски шириной 2 мм) в аргон-кислородной плазме с последующим двухступенчатым отжигом на воздухе. Установлено, что пленки, полученные в плазме аргона (без добавления кислорода) имеют поликристаллическую структуру, в состав которой входят фазы SnO и SnO<sub>2</sub>, а также нестехиометрические фазы Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение количества вставок никеля в оловянную мишень до двух приводит к формированию более разупорядоченной структуры пленок оксидов олова. Использование реактивного магнетронного распыления с содержанием кислорода 2 об. % приводит к дальнейшему размытию характерных для оксидов олова линий на рентгеновских дифрактограммах и спектрах комбинационного рассеяния света легированных никелем пленок оксидов олова. Пленки, синтезированные магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме с содержанием кислорода 4–6 об. %, после отжига на воздухе имеют рентгеноаморфную структуру.

**Ключевые слова:** оксиды олова; легирование никелем; фазовый состав; рентгеновская дифракция; комбинационное рассеяние света; нанокристаллиты; аморфная структура.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NICKEL DOPED TIN OXIDES BASED FILMS

V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk, V.A. Dorosinets  
*Belarusian State University,  
Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Republic of Belarus,  
e-mail: ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by, dorosinets@bsu.by*

Structural investigations of nickel-doped tin oxide films has been carried out using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The films were synthesized by magnetron sputtering of a tin target with nickel inserts (1–2 strips with width of 2 mm) in argon-oxygen plasma (with oxygen content in range of 0–6 vol. %), followed by 2-stage annealing in air (at the temperature of about 200 °C during 2 hours at the first stage followed by heating and isothermal annealing during 1 hour and at the temperature of 375 °C). It was found that films obtained in argon plasma (without oxygen) have a polycrystalline structure, which includes SnO and SnO<sub>2</sub> phases, as well as nonstoichiometric phases Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Using of 2 nickel inserts in a tin target during magnetron sputtering induces the formation of a more disordered structure of tin oxide films. Using of reactive magnetron sputtering of a tin target with 2 nickel strips (with an oxygen content of 2 vol. %) leads to further smearing of tin oxides characteristic lines in X-ray diffraction patterns and Raman spectra of nickel doped tin oxide films. Films synthesized by magnetron sputtering in argon-oxygen plasma with an oxygen content of 4–6 vol. % with the following annealing in air have an amorphous structure.

**Keywords:** tin oxides; doping with nickel; phase composition; X-ray diffraction; Raman scattering; nanocrystallites; amorphous structure.

### Введение

Диоксид олова является уникальным полупроводниковым материалом в силу сочетания в нем таких свойств, как хорошая электрическая (близкая к металлической) проводимость, высокая оптическая

прозрачность и высокая химическая стойкость. Поэтому пленки диоксида олова широко используются в качестве прозрачных электродов в светодиодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах [1] и т. д. Были получены также

пленки диоксида олова, обладающие ферромагнетизмом при комнатной температуре посредством их легирования атомами переходных металлов (Co, Mn, Fe и др.). Это дает возможность новых потенциальных применений диоксида олова в спинтронике. Одним из ферромагнитных металлов, который применяется при легировании диоксида олова, является Ni. Из-за близости по величине ионных радиусов  $Ni^{2+}$  (69 пм) и  $Sn^{2+}$  (71 пм) ионы Ni могут замещать ионы олова в кристаллической решетке  $SnO_2$  [2]. Легирование никелем пленок диоксида олова может также использоваться для улучшения чувствительности и селективности создаваемых на их основе газовых датчиков [3]. Природа ферромагнетизма в легированных ферромагнитными атомами металлооксидных полупроводниках дискутируется до настоящего времени. Поэтому наряду с разработками методов синтеза таких материалов проводятся исследования механизмов взаимодействия с металлооксидной матрицей элементов, обладающих различной химической стабильностью и возможностью изменения спиновых состояний. В данной работе приводятся результаты исследований, направленных на отработку методики синтеза легированных Ni пленок оксидов олова и установление влияния параметров технологического процесса на структурные свойства образцов. В дальнейшем полученные результаты будут использованы при изучении электрических и магнитных свойств пленок для их применения при разработке устройств электроники и спинтроники.

### Материалы и методы исследования

Для синтеза легированных никелем пленок оксидов олова использовался метод магнетронного распыления в плазме аргона и реактивного магнетронного распыления в аргон-кислородной плазме. В качестве мишени использовалось олово чистотой 99,99 % со вставками из никеля. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме при реактивном маг-

нетронном распылении варьировалось в диапазоне 0–6 об. %. Содержание ферромагнитных металлов в пленках варьировалось изменением площади металлических вставок в оловянной мишени. Диаметр мишени составлял ~ 10 см. В качестве ферромагнитных вставок к мишени использовались одна или две полоски никеля шириной 2 мм. В процессе напыления ток мишени составлял ~ 100–150 мА, напряжение мишени ~ 250 В. Расстояние мишень-подложка составляло 4 см. Отжиг на воздухе после распыления проводился в две стадии: вначале на первой стадии пленки медленно нагревались до температуры порядка 200 °С (немного ниже температуры плавления олова) и выдерживались при этой температуре в течение 2 часов. Затем на второй стадии проводился медленный нагрев пленок до температуры 375 °С с последующим отжигом в течение 1 часа. Нами ранее было установлено, что такой режим отжига приводит к формированию пленок оксидов олова, характеризующихся сочетанием наиболее высоких величин электропроводности и коэффициента пропускания в видимом и УФ диапазоне электромагнитного излучения [4, 5].

Рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения  $CuK\alpha$  (0.154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрально-аналитического комплекса Nanofinder High End (Lotis TII). Разрешение спектрометра составляло  $2.5\text{ см}^{-1}$ . Использовалось возбуждение излучением лазера с длиной волны 355 нм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы легированных никелем



пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса.

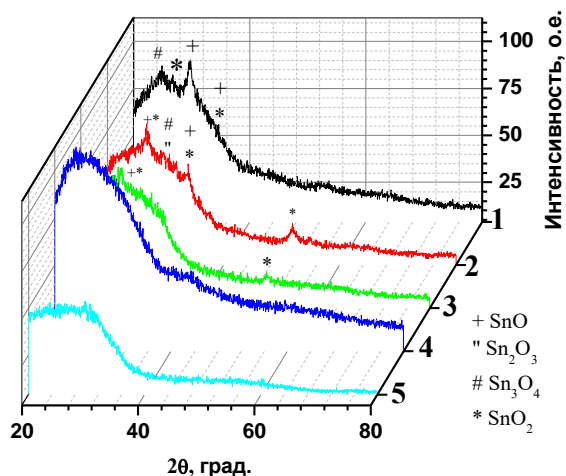


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок оксидов олова, легированных Ni, полученных магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме мишени олова с одной (кривая 1) и двумя полосками Ni (кривые 2–5) шириной 2 мм с последующим отжигом на воздухе. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме (об. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ni-doped tin oxide films obtained by magnetron sputtering in an argon-oxygen plasma of a tin target with one (curve 1) and two Ni strips (curves 2–5) 2 mm wide, followed by annealing in air. Oxygen content in argon-oxygen plasma (vol. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Из представленных на рис. 1 дифрактограмм можно сделать вывод о формировании поликристаллической пленки с достаточно слабо выраженной кристаллическостью. На дифрактограмме пленки, полученной напылением с одной полоской никеля шириной 2 мм, прослеживаются широкие линии с максимумами вблизи  $25^\circ$  и  $29.9^\circ$ , которые могут быть суперпозицией нескольких линий от фаз  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{SnO}$  и  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [6]. Увеличение площади никеля в мишени (использование двух полосок никеля шириной 2 мм) приводит к изменению вида дифрактограмм. На них, в частности, появляются линии вблизи  $26.7^\circ$ ,  $34^\circ$  и  $51.8^\circ$ , которые также могут быть суперпозицией пиков, характерных для фаз  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (линия вблизи  $26.7^\circ$ ),  $\text{SnO}$  и  $\text{SnO}_2$  (линия вблизи  $34^\circ$ ) и соответствовать отражению на плоскости 211 фазы  $\text{SnO}_2$  (линия вбли-

зи  $51.8^\circ$ ) [6]. Добавление в плазму магнетронного разряда кислорода приводит к образованию рентгеноаморфной пленки.

На рис. 2 представлены спектры КРС легированных никелем пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса.

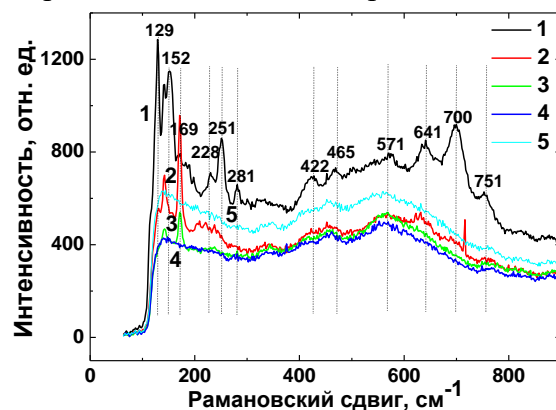


Рис. 2. Спектры КРС пленок оксидов олова, легированных Ni, полученных магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме мишени олова с одной (кривая 1) и двумя полосками Ni (кривые 2–5) шириной 2 мм с последующим отжигом на воздухе. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме (об. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Fig. 2. Raman spectra of Ni-doped tin oxide films obtained by magnetron sputtering in an argon-oxygen plasma of a tin target with one (curve 1) and two Ni strips (curves 2–5) 2 mm wide, followed by annealing in air. Oxygen content in argon-oxygen plasma (vol. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Наиболее интенсивные линии на спектрах КРС наблюдаются для образцов, синтезированных в плазме аргона. Так, для образца, полученного при распылении мишени олова со вставкой из никеля шириной 2 мм наибольшей интенсивностью в спектре обладает характерная для нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  либо фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  линия КРС вблизи  $129\text{ см}^{-1}$  [7]. Пик вблизи  $169\text{ см}^{-1}$  соответствует фоновой моде фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [7]. К фазе  $\text{SnO}_2$  относятся соответствующие модам  $E_g$  и  $A_{1g}$  пики вблизи  $465$  и  $641\text{ см}^{-1}$  соответственно [7]. В работе [8] линия вблизи  $641\text{ см}^{-1}$  связана с нарушением стехиометрии  $\text{SnO}_x$ . Линию вблизи  $700\text{ см}^{-1}$  можно соотнести с линией, связанной с нарушениями в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$  и снятием запрета

активности в спектре КРС для ИК-активной линии  $A_{2u}(\text{LO})$   $692\text{ см}^{-1}$  [9]. Линия вблизи  $751\text{ см}^{-1}$  соотносится с модой  $E_u(\text{LO})$ . Следует отметить, что при понижении мощности возбуждающего лазера происходит размытие большинства линий, но при этом начинают четко проявляться линии вблизи  $76$  и  $108\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют фазе  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  и моде  $B_{1g}$  ( $113\text{ см}^{-1}$ ) монооксида олова  $\text{SnO}$  соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что легированные никелем пленки оксидов олова, полученные распылением мишени Sn со вставкой Ni шириной 2 мм в плазме аргона и подвергнутые двухстадийному отжигу на воздухе, представляют собой смесь фаз  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SnO}_2$ . В спектрах КРС пленок, напыленных из Sn мишени с двумя вставками Ni шириной 2 мм каждая в отличие от пленок, напыленных из Sn мишени с одной вставкой Ni шириной 2 мм, наблюдаются линии вблизи  $142$  и  $169\text{ см}^{-1}$ , характерные для фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Для этих пленок наблюдается сильное размытие линий на спектрах КРС, что свидетельствует о высокой степени аморфности образцов. В спектре КРС наблюдается характерная для нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  линия вблизи  $129\text{ см}^{-1}$ . Широкие полосы в интервале  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  обычно связываются с модами фазы  $\text{SnO}_2$ . При добавлении при магнетронном распылении в плазму кислорода (2 об. %), в спектрах КРС пленок видны полосы вблизи  $142$  и  $171\text{ см}^{-1}$ , характерные для фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . К этой же фазе относится и полоса с максимумом вблизи  $237\text{ см}^{-1}$ . Повышение в аргон-кислородной плазме содержания кислорода до 4 об. % и выше приводит к размытию характерных для фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  линий в спектрах КРС.

### Заключение

Установлено, что при использовании для синтеза легированных никелем пленок оксидов олова магнетронного распыления в плазме аргона и реактивного магнетронного распыления в аргон-

кислородной плазме (с содержанием кислорода до 2 об.%) мишени Sn со вставками из Ni с последующим отжигом на воздухе при температуре  $450^\circ\text{C}$  формируется нанокристаллическая структура, в состав которой входят фазы  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , а также нестехиометрические фазы  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . При увеличении содержания кислорода при реактивном распылении до 4 об. % и выше формируются аморфные пленки.

### Библиографические ссылки/ References

1. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent Conductors – a Status Review. *Thin Solid Films* 1983; 102: 1–46.
2. Victor Babu A., Murugan S., Bernice Victoria D.C., Joshua Gnanamuthu S., Ravichandran S. A novel study on augmented physical parameters of nickel doped stannic oxide film. *Materials Research Express* 2020; 7: 124001 (1–9).
3. Ranea S. S., Shindeb M. D., Arbujb S. S., Joshib N., Raneb S. B., Gosavi S. W. Solvothermally Synthesized Nickel Doped Tin Dioxide based Thick Films for  $\text{H}_2$  and  $\text{NH}_3$  Gas Sensing. *Materials Today: Proceedings* 2020; 23: 154–164.
4. Adamchuk D.V., Ksenevich V.K., Poklonski N.A., Navickas M., Banys J. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance. *Lithuanian Journal of Physics* 2019; 59 (4): 179–187.
5. Ksenevich V., Dorosinets V., Adamchuk D., Macutkevicius J., Banys J. Weak Localization in Polycrystalline Tin Dioxide Films. *Materials* 2020; 13: 5415 (1–14).
6. Sangaletti L., Depero L.E., Allieri B., Pioselli F., Comini E., Sberveglieri G., Zocchi M. Oxidation of Sn thin films to  $\text{SnO}_2$ . Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies. *Journal of Materials Research* 1998; 13 (9): 2457–2460.
7. Guillén C., Herrero J. P-type  $\text{SnO}$  thin films prepared by reactive sputtering at high deposition rates. *Journal of Materials Science & Technology* 2019; 35 (8): 1706–1711.
8. Li C., Zheng M., Wang X., Yao L., Shen W. Fabrication and ultraviolet photoresponse characteristics of ordered  $\text{SnO}_x$  ( $x \approx 0.87, 1.45, 2$ ) nanopore films. *Nanoscale Research Letters* 2011; 6: 615 (1–7).
9. Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Vila A., Morante J.R. The complete Raman spectrum of nanometric  $\text{SnO}_2$  particles. *Journal of Applied Physics* 2001; 90 (3): 1550–1557.

## ИНДУЦИРОВАННАЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ СПИНОВАЯ ИНЖЕКЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Т.Н. Сидорова

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, sharsu\_antea@bk.ru*

Представлены результаты моделирования спиновой инжекции при спин-зависимом туннелировании электронов на поверхностные состояния диоксида титана, образованные адсорбированными органическими соединениями. Коэффициент туннельной прозрачности для генерируемых солнечным светом электронов рассчитан с помощью разработанной модели на основе метода фазовых функций. В качестве инжектора спин-зависимых электронов в диоксид титана в структуре используется пленка ферромагнетика. Были рассмотрены два вида потенциального рельефа: одиночный потенциальный барьер и два потенциальных барьера, разделенных квантовой ямой. Показано, что величина спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях составляет 10-20 %, что может способствовать реализации процессов спинового катализа для увеличения эффективности разложения органических соединений на поверхности диоксида титана.

**Ключевые слова:** спин-зависимое туннелирование; коэффициент туннельной прозрачности; диоксид титана; поверхностные состояния.

## SPIN INJECTION TO THE SURFACE STATES OF THE TITANIUM DIOXIDE INDUCED BY THE RADIATION

Tatyana Sidorova

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brouki Str., 220013 Minsk, Belarus, sharsu\_antea@bk.ru*

Results of the simulation of the spin-injection at the spin-dependant tunneling of electrons to the surface states of the titanium dioxide, which are created by adsorbed organic impurities are performed. Tunneling transparency for sunlight generated electrons is calculated by the model created based on the Phase function method. A ferromagnetic film is considered to be an injector of spin-dependent electrons to the titanium dioxide. Two forms of the potential relief were taken into account. It is shown that electron spin polarization at the surface states for the barrier of the first type reaches up to 5 %. For the relief of the second type for the narrow potential well dependence of the degree of electron polarization from the applied potential has the linear character. The quantity in this case can reach 20%. For the wide potential well a saturation area in such dependences is found. It can contribute to the spin enhanced catalysis for the growth of the decomposition efficiency organic impurities on the surface of the titanium dioxide.

**Keywords:** spin-dependent tunneling; the tunneling transparency; titanium dioxide; surface states.

### Введение

Последнее время комбинированные структуры, имеющие в своем составе диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), вызывают широкий интерес для фотокаталитических применений [1]. Фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  [2, 3] обусловлены эффективной генерацией на его поверхности химических радикалов в процессе взаимодействия адсорбированных молекул воды и кислорода с фотовозбужденными электронами и дырками, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях [4] и способствуют разложению органических загрязнений. В спектре солнечного света

доля излучения, способствующая генерации электронно-дырочных пар в  $\text{TiO}_2$  не превышает 7 % [5]. В настоящее время ведется активный поиск путей создания структур на основе  $\text{TiO}_2$ , обладающих фотокаталитической активностью в видимой части спектра солнечного излучения. Одним из них является использование гетероструктур из  $\text{TiO}_2$  и полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны, в частности кремния (Si). Наряду с этим перспективным направлением является спиновый катализ [6], использующий стимулирование химических реакций за счет изменения спина реагирующих хи-

мических компонентов. В процессах спинового катализа снимаются спиновые запреты и открываются каналы химической реакции, закрытые по спине. В рассматриваемом случае для возникновения спинового фотокатализа на поверхности  $\text{TiO}_2$  необходимо обеспечить спиновую инжекцию электронов, генерированных в кремнии. В данной работе такая спиновая инжекция рассматривается в гетероструктуре оксид титана /ферромагнетик /кремний.

### Модель

Рассмотрим процессы, происходящие в гетероструктуре  $\text{TiO}_2$ /ферромагнетик (ФМ)/Si. Поскольку в гетероструктуре Si/ $\text{TiO}_2$ , облучаемой поляризованным солнечным светом, степень спиновой поляризации носителей заряда не высока, то нами в качестве источника спин-поляризованных электронов между Si и  $\text{TiO}_2$  применяется металлический спиновый инжектор (CoFe или Co), который может обеспечить необходимую величину спиновой поляризации. Потенциальная диаграмма такой структуры приведена в работе [7]. Дырки, сгенерированные в кремнии, отталкиваются от потенциального барьера на границе со спиновым инжектором и рекомбинируют с электронами в кремнии. Электроны, генерируемые в кремнии, ввиду отсутствия потенциального барьера на границе со спиновым инжектором переходят в него. Далее электроны, приобретая определенную спиновую поляризацию, переходят в  $\text{TiO}_2$  и далее туннелируют на его поверхностные состояния. Потенциальный рельеф поверхности  $\text{TiO}_2$ , обусловленный поверхностными состояниями, образованными адсорбированными на поверхности  $\text{TiO}_2$  химическими компонентами, имеет достаточно сложную форму. Потенциальный рельеф включает локальные энергетические максимумы и минимумы, обусловленные поверхностными состояниями. Прохождение электронов на поверхностные состояния происходит путем их туннелирования из объема  $\text{TiO}_2$ . Спиновая

инжекция осуществляется за счет их поляризации в ФМ. Для расчетов коэффициента туннельной прозрачности потенциальных барьеров нами разработана модель на основе метода фазовых функций (МФФ) [8].

Согласно методу фазовых функций [8], уравнение для функции отражения  $B(x)$  от потенциального барьера имеет вид:

$$\frac{dB_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx} = -\frac{U_{eff}(x)}{2ik_{\uparrow\downarrow}} [\exp(ik_{\uparrow\downarrow}x) + B_{\uparrow\downarrow}(x)\exp(-ik_{\uparrow\downarrow}x)]^2$$

с граничным условием  $B_{\uparrow\downarrow}(x \rightarrow +\infty) = 0$ ,

где  $k_{\uparrow\downarrow} = \sqrt{2m_{\uparrow\downarrow}^*(E \pm h_0\sigma)/\hbar^2}$  - волновой вектор туннелирующих электронов,  $\sigma$  - индекс спина (спин-вверх и спин-вниз);  $h_0$  - молекулярное поле в ферромагнетике,  $U_{eff}$  - эффективный потенциал. Принимая, что  $B(x) = a(x) + ib(x)$  и разлагая  $\exp(\pm ikx)$ , получим следующую систему уравнений для нахождения компонент функции отражения:

$$\begin{aligned} \frac{da_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx} &= \frac{U_{eff}(x)}{2k_{\uparrow\downarrow}} [-\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x) - 2b_{\uparrow\downarrow} + (a_{\uparrow\downarrow}^2 - b_{\uparrow\downarrow}^2)\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x) - 2a_{\uparrow\downarrow}b_{\uparrow\downarrow}\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x)] \\ \frac{db_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx} &= \frac{U_{eff}(x)}{2k_{\uparrow\downarrow}} [\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x) + 2a_{\uparrow\downarrow} + (a_{\uparrow\downarrow}^2 - b_{\uparrow\downarrow}^2)\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x) - 2a_{\uparrow\downarrow}b_{\uparrow\downarrow}\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)] \end{aligned} \quad (2)-(3)$$

Коэффициент туннельного прохождения через барьер равен:

$$D_{\uparrow\downarrow} = \exp\left[\frac{1}{k_{\uparrow\downarrow}} \int_a^b U_{eff}(x) [b_{\uparrow\downarrow}(x)\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x) - a_{\uparrow\downarrow}(x)\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)] dx\right] \quad (4)$$

В уравнениях (1)-(4)  $d$  - ширина туннельного барьера,  $x$ - координата направления туннелирования,  $m^*$  и  $E$  - эффективная масса и энергия туннелирующего электрона,  $\hbar$  - постоянная Планка.

Система уравнений (2)-(4) позволяет рассчитать коэффициент туннельной прозрачности  $D(E)$  при туннелировании электронов, генерированных солнечным светом на поверхностные состояния. Степень спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях определяется разницей значений волнового вектора на уровне Ферми для электронов спин-вверх и спин-вниз. Ее величину находим из выражения:

$$\chi = \frac{|D_{\uparrow} - D_{\downarrow}|}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (5)$$

где  $D_{\uparrow}$  и  $D_{\downarrow}$  - туннельная прозрачность для электронов спин-вверх и спин-вниз соответственно.

### Результаты и их обсуждение

В соответствии с предложенной моделью рассчитаны коэффициенты туннельной прозрачности для электронов, генерируемых солнечным светом в Si и туннелирующих на поверхностные состояния  $\text{TiO}_2$ , образованные адсорбированными органическими соединениями. Рассмотрены потенциальные барьеры различного вида, в том числе содержащие квантовые ямы [7].

На рис. 1а приведены результаты расчетов зависимости степени спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях от потенциала, создаваемого внешним полем на поверхности диоксида титана  $V_p$  для уровня спиновой поляризации электронов  $\lambda=40\%$ , инжектированных в диоксид титана из ферромагнетика, для потенциальных рельефов не содержащих квантовых ям. Из полученных результатов следует, что чем меньше ширина барьера и соответственно больше вероятность туннелирования, то и выше степень спиновой поляризации на поверхностных состояниях. Для более широких барьеров, характеризующихся пологим передним фронтом, степень спиновой поляризации меньше и выходит на насыщение.

Расчет спиновой поляризации для потенциального рельефа, содержащего квантовую яму, рис. 1б, при изменении ширины ямы, показал следующее. В случае узкой квантовой ямы наблюдается первоначальный порог и дальнейший резкий рост степени поляризации до 20 %, рис. 1б (кривые 1, 2).

При увеличении ширины потенциальной ямы возникает область насыщения спиновой поляризации (рис. 1б, кривая 3): при росте  $qV_p$  до 0.7эВ степень поляризации возрастает, после чего остается неиз-

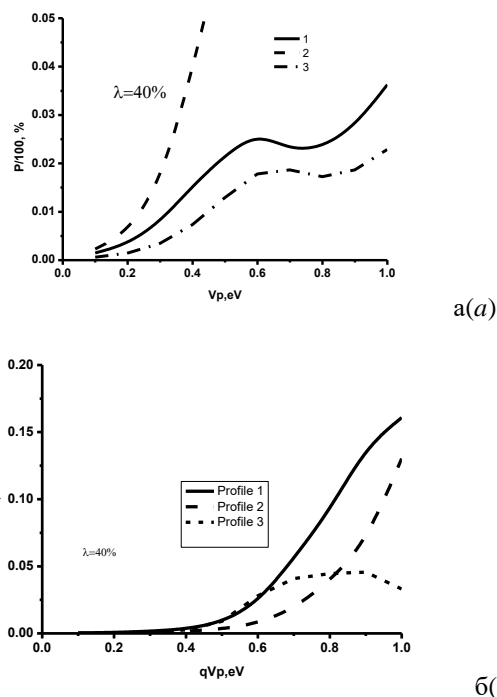


Рис. 1. Степень спиновой поляризации электронов  $P$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  в зависимости от потенциала  $V_p$  для начальной спиновой поляризации  $\lambda=40\%$  для потенциального рельефа, не содержащего (а) и содержащего квантовую яму (б)

Fig. 1. Degree of spin-polarization  $P$  at the  $\text{TiO}_2$  surface depending on the potential  $V_p$  and initial spin polarization equal to  $\lambda=40\%$  for the potential relief without (a) and with (b) potential well

менной. Когда  $qV_p = 0.9$  эВ степень поляризации начинает постепенно снижаться.

### Закключение

Была рассмотрена взаимосвязь степени спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях в гетероструктуре  $\text{TiO}_2$ /ферромагнетик (ФМ)/Si при облучении солнечным светом от потенциала, обусловленного внешним электрическим полем на поверхности  $\text{TiO}_2$  для потенциальных рельефов, представляющих собой один потенциальный барьер и два потенциальных барьера, разделенных квантовой ямой. В первом случае с увеличением внешнего потенциала степень спиновой поляризации изменяется почти линейно. Во втором случае для относительно узкой ямы зависимость степени поляризации электронов от приложенного потенциала имеет сверхлинейный характер, а ее вели-



чина достигает 20 %. Однако для широкой потенциальной ямы меняется характер зависимостей и возникает область насыщения. При этом величина степени спиновой поляризации не превышает 7.5 %. Такое поведение объясняется селективностью резонансного прохождения спин-зависимых электронов через дискретные уровни в квантовой яме и интерференцией электронных волн, отраженных от второго барьера. Установленные взаимосвязи позволяют конструировать фотокаталитические покрытия на основе Si/ФМ/TiO<sub>2</sub> гетероструктур с высокой эффективностью.

### Библиографические ссылки

1. Константинова Е. А. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью. *Российские нанотехнологии* 2019; 14: 3-10.
2. Barrera M. Antireflecting – passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2008; 92(9): 1115-1122.
3. Soga T. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Amsterdam, 2006. P. 200-216.
4. Linsebigler A.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 1995; 95(3): 735-758.
5. Sharma B.L. Semiconductor Heterojunctions. Oxford, 1974. 224 p.
6. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. Spin catalysis as a new type of catalysis in chemistry. *Russian Chemical Reviews* 2004; 73(11): 1033-1039.
7. Сидорова Т.Н., Данилюк А.Л., Борисенко В.Е. Спин-зависимое туннелирование на поверхностные состояния диоксида титана. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*, 2020; 64(4): 391–398.
8. Бабиков В.В., Метод фазовых функций в квантовой механике. Москва; 1976. 224 с.

### References

1. Konstantinova E.A. Nanomaterialy na osnove dioksida titana s vysokoy fotokataliticheskoy aktivnost'yu. *Rossiyskie nanotekhnologii* 2019; 14: 3-10. (In Russian)
2. Barrera M. Antireflecting – passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2008; 92(9): 1115-1122.
3. Soga T. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Amsterdam, 2006. P. 200-216.
4. Linsebigler A.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 1995; 95(3): 735-758.
5. Sharma B.L. Semiconductor Heterojunctions. Oxford, 1974. 224 p.
6. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. Spin catalysis as a new type of catalysis in chemistry. *Russian Chemical Reviews* 2004; 73(11): 1033-1039.
7. Sidorova T.N., Danilyuk A.L., Borisenko V.E. Spin-zavisimoe tunnelirovanie na poverkhnostnye sostoyaniya dioksida titana. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi*, 2020; 64(4): 391-398. (In Russian)
8. Babikov V.V., Metod fazovykh funktsiy v kvantovoy mekhanike. Moskva; 1976. 224 p. (In Russian)



## ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ НА СТАЛЬ 40Х ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Cr, W

В.В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, tvv69@mail.ru

На подложки из стали марки 40Х наносились покрытия на основе Ti, Cr, W методом ионно-ассистированного осаждения в вакууме. Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов. Ионно-ассистированное осаждение осуществлялось при ускоряющих напряжениях 15 кВ, плотности ионного тока  $\sim 3-5$  мкА/см<sup>2</sup> и интегральном потоке ассистированных ионов  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. Для дополнительного контроля элементного состава осаждаемого на мишень покрытия использовались образцы-свидетели из бериллия.

Элементный состав и распределение элементов по глубине в сформированных покрытиях изучались методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием, методом резонансных ядерных реакций и методом резонансного упругого рассеяния ионов гелия. Установлено независимыми и взаимодополняющими методами, что в состав покрытий входят атомы осаждаемого металла (10-30 ат. %), атомы железа из подложки (20-30 ат. %), атомы технологических примесей водорода (5-10 ат. %), углерода (5-10 ат. %), кислорода (10-30 ат. %).

**Ключевые слова:** ионно-ассистированное осаждение; Резерфордское обратное рассеяние; метод резонансных ядерных реакций; сталь 40Х; титан; хром; вольфрам.

## ELEMENTAL ANALYSIS OF SURFACE STRUCTURES, OBTAINED BY ION-ASSISTED DEPOSITION ON STEEL 40 X COATINGS BASED ON Ti, Cr, W

Valentin Tul'ev

Belarusian State Technological University,  
13-a Sverdlova Str., 220630 Minsk, Belarus, tvv69@mail.ru

Thin films were applied on steel 40X substrates on the basis of titanium, and titanium with silicon using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. Ion-assisted deposits were prepared using 15 kV ions irradiation during the deposition on beryllium neutral fraction generated from vacuum arc plasma. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 3 to 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and the ion flow has changed in the range of  $1 \cdot 10^{16}$  to  $6 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber  $\sim 10^{-2}$  Pa. For additional control of the elemental composition of the coating deposited on the target, beryllium witness samples were used.

Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code, and resonant nuclear reactions, and method of resonant elastic scattering of helium ions were applied to investigate the elemental composition and distribution of elements along the depth of the formed covering. With the help of independent and complementary methods it was found that the covering composition includes atoms of the deposited material (10-30 at. %), atoms of Fe from the substrate (20-30 at. %), atoms of technological impurity hydrogen (5-10 at. %), carbon (5-10 at. %) and oxygen (10-30 at. %). 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 backscattering; method of resonant nuclear reactions; steel 40X; titanium; chromium; tungsten.

### Введение

Ионно-лучевые методы осаждения по-

крытий позволяют модифицировать различные свойства поверхности материалов

и изделий [1]. При ионно-ассистированном осаждении металлосодержащего покрытия происходит перемешивание атомов поверхностного слоя подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие, состав и структура которого может существенно отличаться от исходной [2]. В данной работе для реализации этого метода использовался резонансный вакуумно-дуговой ионный источник [3]. При осаждении элементов из вакуумно-дуговой плазмы металлов в состав сформированных покрытий входят технологические примеси [3, 4]. Источниками этих примесей являются остаточная атмосфера в вакуумной камере в процессе осаждения покрытия, а также атомы, адсорбированные на поверхности подложки. При использовании метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия для установления распределения элементов по глубине в структурах со сложным композиционным составом существуют определенные трудности. Например, содержание водорода в покрытии невозможно установить, так как его масса меньше массы анализирующих ионов гелия. А из-за слабого сигнала от легких примесей (С, О) на фоне сигнала от массивных атомов в покрытии и подложки зачастую затруднен анализ их распределения по глубине покрытия. Для устранения этих недостатков можно использовать образцы-свидетели из более легких атомов, моделирование спектров РОР ионов гелия или другие ядерно-физические методы исследования поверхности твердых тел.

### Результаты и их обсуждение

В качестве материала подложки использовалась сталь марки 40Х. Подложки для осаждения покрытий были изготовлены в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной 2-3 мм, которые шлифовались, а затем подвергались полированию. После полировки образцы отжигались при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч и охлаждались на воздухе. Осаждение покрытий осуществ-

лялось при ускоряющем напряжении  $U = 15$  кВ. Плотность ионного тока составляла  $\sim 3-5$  мкА/см<sup>2</sup>, а интегральный поток асси-стирующих ионов –  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. В рабочей камере в процессе осаждения поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. В эксперименте осаждались покрытия одновременно на стальные образцы и на образцы-свидетели из бериллия. Это метод, в силу малой массы атомов бериллия, позволяет контролировать состав осажденного покрытия по всем элементам (кроме водорода) применяя метод РОР [5].

Изучение элементного состава сформированных структур методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия проводился при следующих параметрах: энергия ионов гелия  $E_0 = 1.5$  МэВ, угол рассеяния  $\theta = 145^\circ$ , угол влета  $\theta_1 = 40^\circ$  и угол вылета  $\theta_2 = 80^\circ$ . Относительная погрешность  $\varepsilon$  при определении слоевого содержания рассеивающих атомов составляла порядка 5%.

Спектры РОР ионов гелия от образца из стали марки 40Х до и после ионно-ассистированного осаждения хрома представлены на рис. 1.

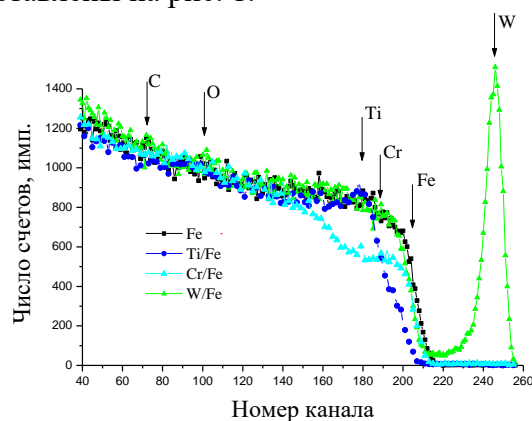


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца стали марки 40Х (1) и после (2) осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 1. RBS spectra helium ions from the sample 40X steel (1) and after (2) the deposition of chromium based coating

На спектрах РОР ионов гелия от подложки и образца с покрытием на основе хрома (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от железа в сторону меньших номеров ка-

налов. Такой эффект свидетельствует о появлении покрытий на поверхности подложки. При осаждении Cr наблюдается наибольший сдвиг сигнала  $\sim 25$  каналов. Это соответствует толщине осажденного покрытия составляющей  $\sim 20$  нм. При осаждении Ti этот сдвиг составляет  $\sim 12$  каналов, что соответствует толщине покрытия  $\sim 10$ -11 нм. При осаждении W сдвиг сигнала от железа наименьший (2-3 канала, что соответствует толщине покрытие  $\sim 3$  нм). Сравнительно малую толщину покрытия на основе вольфрама можно объяснить тем, что при облучении ускоренными ионами вольфрама осаждающегося покрытия процессы распыления протекают более интенсивно, чем при облучении ионами  $Ti^+$  или  $Cr^+$ . Коэффициент распыления атомов железа ионами W<sup>+</sup> равен 6, а ионами  $Ti^+$  - 5.6 и  $Cr^+$  - 5.3.

На всех спектрах РОР наблюдается сигнал от технологической примеси углерода и кислорода, что согласуется с данными о составе поверхности мишени, полученными при анализе образцов-свидетелей из бериллия.

На основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [6] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в стали марки 40Х после осаждения покрытия (рис. 2).

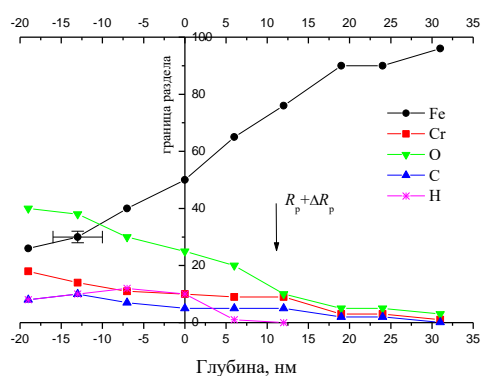


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в образце из стали 40Х после осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 2. Depth profiles of elements in a 40X steel sample after deposition of a chromium-based coating

Моделирование спектра РОР показало, что в приповерхностный слой полученной структуры входят атомы осажденного металла, атомы Fe из подложки и атомы технологических примесей C, H и O. Максимум в распределении хрома расположен на поверхности (рис. 2). При этом наблюдается качественно подобное профилю хрома распределение вглубь образца кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома. Распределение кислорода характеризуется наибольшей концентрацией на сравнимых глубинах по отношению к другим полученным структурам Ti/сталь 40Х и W/сталь 40Х. Распределение углерода и кислорода характеризуется наибольшей концентрацией в области покрытия, и последующим снижением концентрации в стальной подложке.

Проникновение атомов осажденных металлов и технологических примесей 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 [7].

Для определения углерода в сформированных покрытиях были проведены эксперименты с применением метода резонансных ядерных реакций. Для этого использовалась резонансная ядерная реакция  $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$  (ЯР). Профиль распределения углерода по глубине в модифицированном образце определялся с помощью измерения выхода  $\gamma$ -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 методом ЯР от стального образца с осажденным покрытием на основе хрома, представлены на рис. 3.

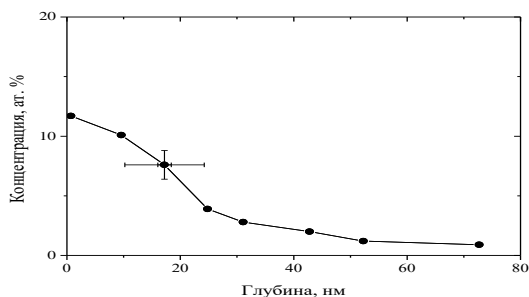


Рис. 3. Концентрационный профиль распределения углерода по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 3. Concentration profile of carbon depth distribution of 40X steel after deposition of the chromium-based coating

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 ROP (рис. 3).

Распределение водорода по глубине было установлено при проведении прямых экспериментов с использованием резонансной  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  ( $\Gamma=1.86$  кэВ) ядерной реакции при взаимодействии ионов азота с водородом. Для этого применялось сканирование энергии ионов  $\text{N}^+$  в интервале значений от 6380 до 6830 МэВ и 7000 МэВ через 10 кэВ в зависимости от толщины покрытий. Чтобы определить абсолютную концентрацию водорода в покрытии, использовалась известная калибровка системы [8]. Преобразование шкалы энергии ионов азота в шкалу глубины было сделано, используя тормозную способность ионов азота, полученную с помощью программы TRIM [9] на основании смоделированного по данным ROP состава покрытия (рис. 1). Экспериментальные результаты представлены на рис. 4. Они подтверждают данные моделирования (рис. 2) о наличии водорода в сформированных структурах [10]. Источником водорода в покрытиях, как кислорода и углерода, также, является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

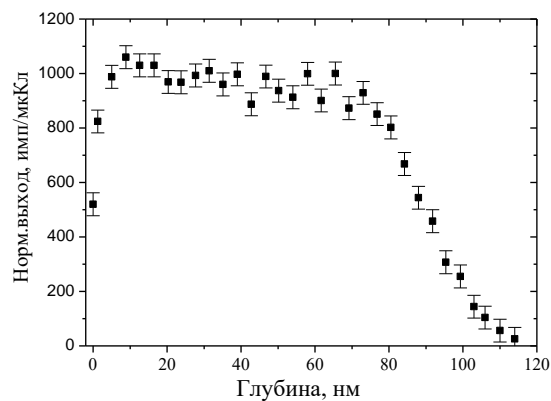


Рис. 4. Концентрационный профиль распределения водорода по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия на основе титана

Fig. 4. The hydrogen concentration profile in the depth distribution of 40X steel after deposition of the coating based on titanium

### Заключение

В результате ионно-ассистируемого осаждения покрытия на основе Ti, Cr, W на сталь марки 40X при интегральном потоке ассистирующих ионов  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и ускоряющей разности потенциалов 15 кВ образуются поверхностные структуры со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине. Независимыми методами резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали и ядерных реакций установлено, что в состав полученных структур входят атомы осажденного металла (10-25 ат.%), атомы технологических примесей водорода (5-10 ат.%), углерода (5-10 ат.%), кислорода (10-30 ат.%), и атомы железа (20-30 ат.%). Наблюдается проникновение атомов из осажденного покрытия в подложку на глубины, превышающие расчетные значения проективного пробега с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов, вследствие радиационно-стимулированных процессов, а также встречная диффузия атомов подложки Fe в покрытие в сочетании с атомным перемешиванием в процессе осаждения покрытий. На процессы формирования покрытия также влияет распыление поверхности формируемой структуры.

## Библиографические ссылки

1. Воробьев В.Л., Колотов А.А., Ульянов А.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Быстров С.Г. и др. Формирование поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 ионно-лучевым перемешиванием нанопленки углерода. *Перспективные Материалы* 2019; (4): 57-66.
2. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Сюгаев А.В., Быков П.В., Баянкин В.Я. Формирование наноразмерных поверхностных слоев титанового сплава ионно-лучевым перемешиванием углерода имплантацией ионов  $N^+$ . *Физика металлов и металловедение* 2020; 121(5): 509-515.
3. Тульев В.В., Касперович А.В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе Мо, 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 металлосодержащих (Zr, W) покрытий. *Физика. Известия высших учебных заведений* 2011; (1/3): С. 350-354.
5. Тульев В. В., Ташлыков И. С. Элементный состав и распределение компонентов по глубине в структурах Me/Be, полученных методом ионно-ассистированного осаждения. *Труды БГТУ* 2015; (6): С. 107-111.
6. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227-234.
7. Тульев В.В. Элементный состав и микротвердость покрытий на основе Мо, W и Ti, сформированных ионно-ассистированным осаждением на алюминии и сплаве АК9. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2008; 51 (11/2): 161-164.
8. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J. P. F.  $^{15}N$  Doppler spectroscopy of  $^1H$  on diamond. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1994; (B85): 321-325.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
10. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguchi Y. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 1992; (51): 166-175.
11. nanofilms]. *Perspektivnye Materialy* 2019; (4): 57-66. (In Russian).
12. Vorob'ev V.L., Gil'mutdinov F.Z., Syugaev A.V., Bykov P.V., Bayankin V.Ya. Formirovanie nanorazmernykh poverkhnostnykh sloev titanovogo splava ionno-luchevym peremeshivaniem ugleroda implantatsiei ionov  $N^+$ . [The formation of the nanosized surface layers of a titanium alloy by ion-beam mixing of carbon with  $N^+$  ion implantation]. *Fizika metallov i metallovedenie* 2020; 121(5): 509-515.
13. Tul'ev V.V., Kasperovich A.V. Jelementnyj sostav, struktura i frikcionnye harakteristiki poverhnosti reziny, modifitsirovannoj ionno-assistirovannym 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).
14. Bobrovich O.G., Tulev V.V. Analiz kompozitsionnogo sostava i himicheskikh svyazey jelementov metallsoederzhashhih (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).
15. Tul'ev V.V., Tashlykov I.S. Elementnyy sostav i raspredelenie komponentov po glubine v strukturakh Me/Be, poluchennykh metodom ionno-assistirovannogo osazhdeniya. [Elemental composition and depth distribution of components of structures me/be constructed by ion-beam assisted deposition]. *Trudy BGTU* 2015; (6): P. 107 111.
16. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227-234.
17. Tul'ev V.V. Elementnyy sostav i mikrotverdost' pokrytij na osnove Mo, W i Ti, sformirovannykh ionno-assistirovannym osazhdeniem na alyumirii i splave AK9. [Elemental composition and microhardness of coatings based on Mo, W, and Ti formed by ion-assisted deposition on aluminum and AK9 alloy]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2008; 51 (11/2): 161-164.
18. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J. P. F.  $^{15}N$  Doppler spectroscopy of  $^1H$  on diamond. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1994; (B85): 321-325.
19. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
20. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguchi Y. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 1992; (51): 166-175.

## References

1. Vorob'ev V.L., Kolotov A.A., Ul'yanov A.L., Gil'mutdinov F.Z., Bykov P.V., Bystrov S.G. et al. Formirovanie poverkhnostnykh sloev titanovogo splava VT6 ionno-luchevym peremeshivaniem nanoplenki ugleroda. [Formation of VT6 titanium alloy surface layers by ion-beam mixing of carbon

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ SiC, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ КРИПТОНА И КСЕНОНА

В.В. Углов<sup>1)</sup>, М.С. Гуркинов<sup>1)</sup>, П.С. Гринчук<sup>2)</sup>,  
М.В. Кияшко<sup>2)</sup>, С.В. Злоцкий<sup>1)</sup>, В.М. Холод<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,

uglov@bsu.by, gurkinov@bsu.by, zlotski@bsu.by, valentinakhola@mail.ru

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by

Керамические образцы на основе SiC облучались при комнатной температуре ионами Kr с энергией 107 МэВ при флюенсах  $1 \cdot 10^{12}$  и  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> и ионами Xe с энергией 167 МэВ при флюенсах  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$  и  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Исследование фазового состава выявило, что ионное облучение при различных дозах не вызывает изменения фазового состава или образования новых полиморфных модификаций карбида кремния. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света полиморфной модификации 6H-SiC показали, что облучение ионами Kr и Xe приводит к деформации кристаллической структуры 6H-SiC и увеличению доли аморфной фазы. Изменения структуры и деформация кристаллической решетки полиморфной модификации 6H-SiC связана с процессами аморфизации и дефектообразования в карбиде кремния при облучении быстрыми тяжелыми ионами.

**Ключевые слова:** карбид кремния; 6H-SiC; облучение ионами; деформация решетки; спектроскопия комбинационного рассеяния.

## RAMAN-SPECTROSCOPY STUDY OF SiC-BASED COMPOSITE IRRADIATED WITH CRYPTON AND XENON IONS

V.V. Uglov<sup>1)</sup>, M.S. Gurkinov<sup>1)</sup>, P.S. Grinchuk<sup>2)</sup>,  
M.V. Kiyashko<sup>2)</sup>, S.V. Zlotzky<sup>1)</sup>, V.M. Kholod<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,

uglov@bsu.by, gurkinov@bsu.by, zlotski@bsu.by, valentinakhola@mail.ru

<sup>2)</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by

Ceramic samples based on SiC were irradiated at room temperature with Kr ions with the energy of 107 MeV at fluences of  $1 \cdot 10^{12}$  and  $1 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> and Xe ions with the energy of 167 MeV at fluences of  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$ , and  $5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. The phase analysis of the samples was studied on an Ultima IV X-ray diffractometer (Rigaku). A phase composition study revealed that ion irradiation at different doses does not cause phase changes or the formation of new polymorphs of SiC. The structure of samples was analyzed by the method of Raman spectroscopy. Investigations of the 6H-SiC polymorph showed that irradiation by Kr and Xe ions leads to the crystal structure deformation and an increase in the amorphous phase fraction. Changes in the structure and deformation of the crystal lattice of the 6H-SiC polymorph are associated with the processes of amorphization and defect formation in silicon carbide upon irradiation with swift heavy ions.

**Keywords:** silicon carbide; 6H-SiC; ion irradiation; lattice deformation; Raman spectroscopy.

### Введение

Благодаря своей превосходной высоко-температурной прочности, высокой теплопроводности, химической инертности и

малому поперечному сечению захвата нейтронов карбид кремния (SiC) подходит для использования в качестве конструктивных элементов в термоядерных реакто-



рах или в качестве герметизирующего материала для ядерного топлива для ядерных реакторов на легкой воде, реакторах деления и газоохлаждаемых реакторах деления [1]. Таким образом, исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния и характера эволюции дефектов в карбиде кремния после имитационного облучения ионами осколков деления является актуальной задачей.

Для изучения радиационной стойкости в данной работе используется метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поскольку из спектров можно судить о влиянии внешних воздействий на структуру кристаллов, определить упругие напряжения и формируемые дефекты.

6H-SiC обладает кристаллической структурой типа вюрцита. Элементарная ячейка содержит по два атома каждого сорта (Si и C). Таким образом, число степеней свободы ячейки равно 12, из которых 3 соответствуют положению ячейки в пространстве как целого, а оставшиеся 9 соответствуют расположению атомов друг относительно друга. Три из них соответствуют движению атомов вдоль оси шестого порядка и являются невырожденными. Еще три вида колебаний являются дважды вырожденными: частоты колебаний атомов в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси шестого порядка, одинаковы. Для каждого из двух полярных колебаний имеет место LO (продольное) – TO (поперечное) расщепление, в результате чего существует шесть различных частот, соответствующих  $A_1(LO)$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_1(LO)$ ,  $E_1(TO)$ ,  $E_2(low)$  и  $E_2(high)$  фононам.

В работе [2] показано, что для необлученного 6H-SiC существуют три пика первого порядка колебания Si-C при 766, 788 и 966  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие моде  $E_2(TO)$ ,  $E_2(TO)$  и  $A_1(LO)$  соответственно (рис. 1). При нейтронном и ионном облучении с увеличением доз облучения интенсивность

пиков Si-C постепенно снижаются, а также увеличивается ширина данных пиков. Такое изменение параметров пиков в спектрах комбинационного рассеяния связано с процессами дефектообразования.

На рис. 1 видно, что КР-спектр после нейтронного облучения SiC совпадает со спектром после ионного облучения. Однако при нейтронном облучении пик  $A_1(LO)$ , характеризующий связь Si-C, смещается сильнее, чем при ионном облучении, что свидетельствует о большей деформации растяжения при нейтронном облучении SiC.

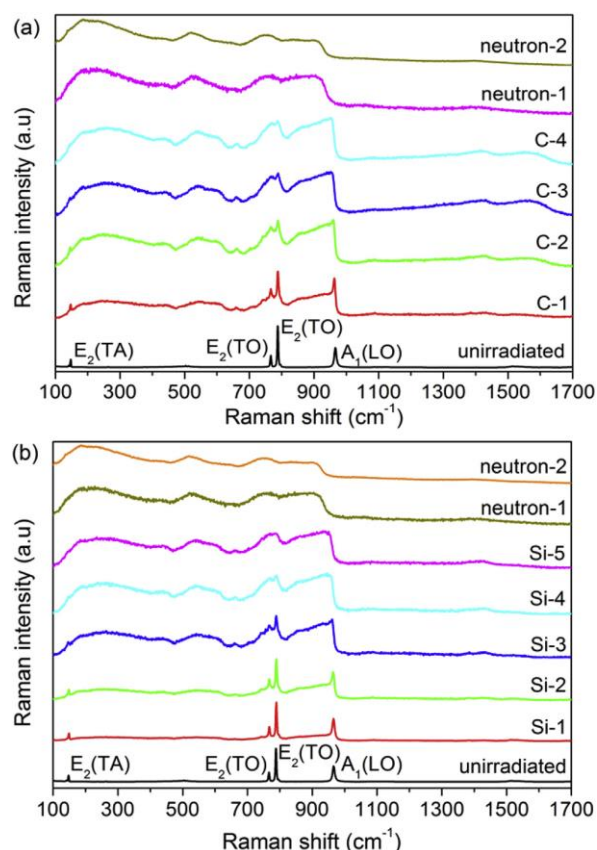


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния поли- типа 6H-SiC до и после облучения ионами  $C^+$ ,  $Si^+$  с энергиями 3 МэВ и нейтронами [2]

Fig. 1. Raman spectra of 6H-SiC before and after irradiation with 3MeV  $C^+$ ,  $Si^+$ , and neutrons [2]

### Материалы и методы исследования

Образцы SiC были приготовлены в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова (Минск, Беларусь). В качестве сырья использовались две фракции порошка карбида кремния: крупная марка

М50 с характерным размером зерна 50 мкм и мелкая марка М5 с размером зерна 5 мкм (Волжский абразивный завод, Россия). Соотношение крупной и мелкой фракций составляло 5:3. Порошок карбида кремния (88 мас. %) смешивали с термопластичным связующим на основе парафина П-2 (12 мас. %) и отливали в форму. Термическое удаление вяжущего осуществлялось на воздухе при 600°C. Бакелитовый лак на основе резольных смол ЛБС-1 (завод им. Ю.М. Свердлова, Россия) применялся для пропитки пористой матрицы SiC после удаления вяжущего. Температура пропитки составляла 40°C, давление 0.5 МПа. После стадии пропитки заготовка сушилась на воздухе при 160°C в течение 4 ч. Затем заготовка подвергалась пиролизу в вакуумной печи (VacETO, Россия) при температуре 1200°C и давлении 0.13 Па в течение 2 ч. Эта же вакуумная печь использовалась для заключительного этапа силицирования, который проводился при температуре 1800°C и давлении 0.13 Па в течение 4 ч. Для этого образец помещали в закрытый графитовый тигель и покрывали однородным слоем кремниевого порошка электронной чистоты (Полупроводниковый завод, Украина), который плавился при нагревании и проникал в пористую структуру заготовки C/SiC. Между жидким кремнием и углеродом в порах происходила химическая реакция с образованием вторичного карбида кремния, который связывал исходные частицы порошков первичного карбида кремния. Оставшееся пространство оставалось заполненным кремнием. После силицирования поверхность образца становилась шероховатой и неоднородной, поэтому использовалась механическая шлифовка и полировка для удаления остаточного кремния и создания соответствующих условий для дальнейшего исследования керамики [3].

Облучение образцов ионами Kr с энергией 107 МэВ и ионами Xe с энергией 167 МэВ проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе тяжелых

ионов ИЦ-100 в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). Интегральные дозы облучения составили:  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> для ионов криптона и  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> для ионов ксенона.

Исследование фазового состава исходных образцов карбида кремния проводилось на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием геометрии параллельного пучка в медном (CuK $\alpha$ ) излучении с длиной волны 0.154179 нм.

КРС проводилась при комнатной температуре с использованием спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-ТП, Беларусь - Япония). Длина волны возбуждения составляет 532 нм, а глубина возбуждения превышала 10 мкм.

### Результаты и их обсуждение

Анализ полученных образцов керамики показал, что она содержит менее 2 % единичных остаточных пор с характерным размером до нескольких мкм. На рис. 2 показан микроснимок шлифа образца с оптического микроскопа. Темные области соответствуют карбиду кремния, светлые – кремнию.

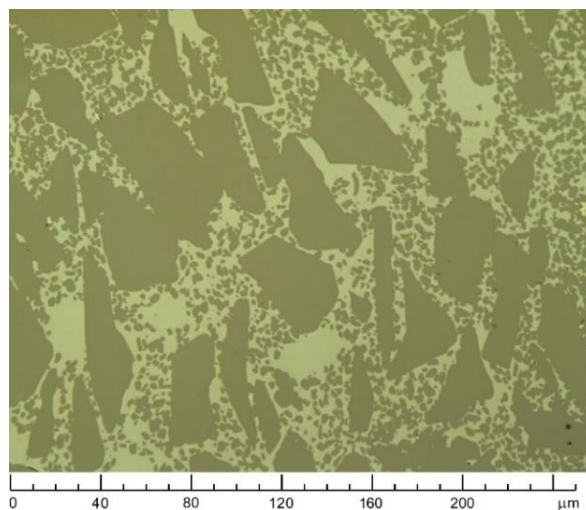


Рис. 2. Шлиф реакционно-связанной керамики. Оптический микроскоп, отраженный свет, объектив 50х.

Fig. 2. Section of reaction-bonded ceramics. Optical microscope, reflected light, 50x objective.

Результаты исследования фазового со-

става показали, что исходные образцы представляют собой многофазную систему (композит): SiC-6H – гексагональная (P63mc) сингония, Si – кубическая (Fd-3m) сингония, SiC-15R – тригональная (R3m) сингония и FeSi<sub>2</sub> – тетрагональная (P4/mmm) сингония. Основной фазой является SiC-6H (около 80 %), содержание фазы SiC-15R – около 10 %, Si – менее 8 %, а FeSi<sub>2</sub> – менее 1 %. Также возможно наличие небольшого количества фаз, соответствующие различным политипам SiC (4H, 8H, 3C и т.д.). Обнаружено, что облучение ионами криптона и ксенона не приводит к изменению фазового состава композита.

Исследования методом КРС проводились для политипа 6H-SiC. Для исходного образца были выявлены четыре пика первого порядка колебаний связей Si-C (700÷1000 см<sup>-1</sup>), соответствующих оптическим модам E<sub>2</sub> (TO), E<sub>2</sub> (TO), E<sub>1</sub> (TO) и A<sub>1</sub> (LO) (рис. 3а, б, таблица 1), что согласуется с литературными данными [2]). Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света показывают, что не происходит существенного изменения КР-спектров соответствующих 6H-SiC, облученному ионами Kr и Xe. Это позволяет сделать вывод о высокой радиационной стойкости структуры 6H-SiC после облучения ионами криптона и ксенона.

Таблица 1. Распределение основных пиков спектра комбинационного рассеяния для 6H-SiC  
Table 1. Distribution of the main peaks of the Raman spectrum for 6H-SiC

Ион, доза, см <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub> (LO), см <sup>-1</sup>	E <sub>1</sub> (TO), см <sup>-1</sup>	E <sub>2</sub> (TO), см <sup>-1</sup>	E <sub>2</sub> (TO), см <sup>-1</sup>
Исходный	970,2	797,7	787,5	766,4
Kr, 1×10 <sup>12</sup>	967,9	796,5	788,2	766,2
Kr, 1×10 <sup>13</sup>	965,3	—	787,8	766,1
Xe, 1×10 <sup>12</sup>	968,7	797,5	783,4	—
Xe, 1×10 <sup>13</sup>	969,3	796,8	786,2	769,4
Xe, 5×10 <sup>13</sup>	968,3	796,8	786,8	765,6

Обнаружено, что с увеличением дозы облучения ионами Kr (рис. 3а) происходит повышение интенсивности пика и уменьшение волнового числа моды

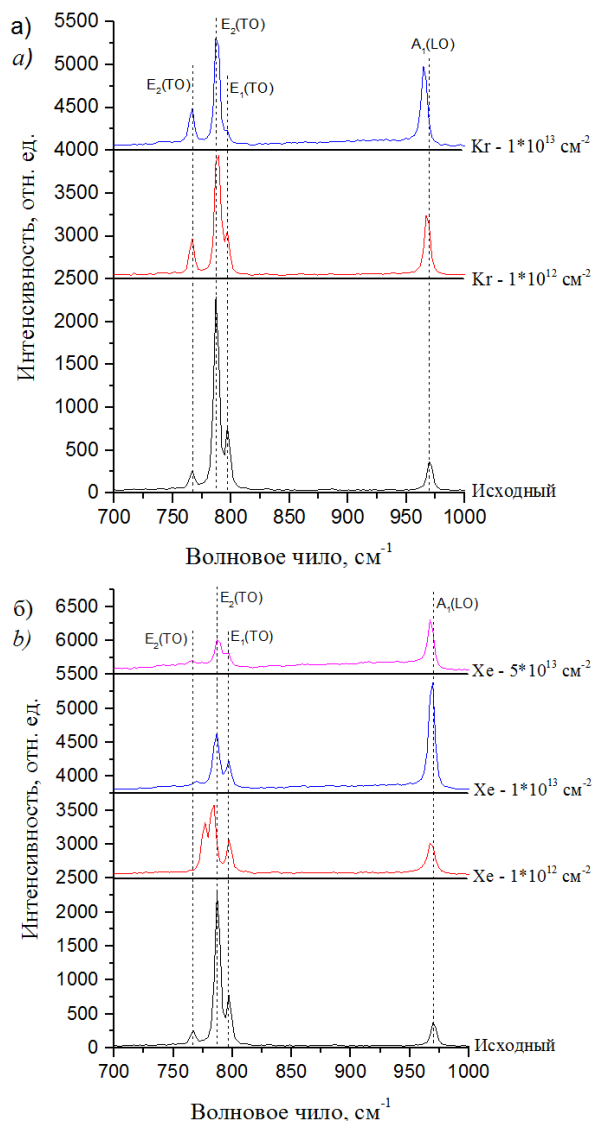


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния исходного (а,б) и облученного ионами Kr (а) и Xe (б) политипа 6H-SiC.

Fig. 3. Raman spectrum of initial (a, b) and irradiated by Kr (a) and Xe ions (b) polytype 6H-SiC.

A<sub>1</sub>(LO). Это явно указывает на возникновение сжимающих напряжений в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Для мод E<sub>1</sub>(TO) и E<sub>2</sub>(TO) выявлено обратное – уменьшение интенсивности пиков соответствующих данным модам, что может быть связано с образованием дефектов. Также выявлен рост интенсивности спектра в диапазоне от 700 до 1000 см<sup>-1</sup> с увеличением дозы облучения, что может быть связано с увеличением доли аморфной фазы 6H-SiC [5].

Обнаружено, что изменения КР-спектра политипа 6H-SiC (рис. 2б), облу-

чёрного ионами Хе дозами  $1 \times 10^{12}$  и  $5 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, совпадают с результатами, полученными для ионов Кг. Для дозы  $1 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup> облучения ионами Хе выявлено небольшое увеличение волнового числа моды  $A_1(LO)$  по сравнению с дозой  $1 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Это, по-видимому, связано с радиационным отжигом дефектов при увеличении дозы облучения ионами ксенона.

### Заключение

Синтезирован композит на основе керамики SiC, представляющий собой SiC-6H (основная фаза (~80%), Si, SiC-15R и FeSi<sub>2</sub>. Методами фазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния выявлена высокая стойкость структуры SiC-6H при облучении высокоэнергетическими ионами Кг (107 МэВ) и Хе (167 МэВ) с дозами до  $5 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup>.

Методом КРС обнаружено, что облучение высокоэнергетическими ионами криптона и ксенона приводит к увеличению деформации кристаллической решетки SiC-6H и к росту доли аморфной фазы карбида кремния, что связано с процессами радиационного дефектообразования. Установлено, что увеличение энергии

ионов (переход от криптона к ксенону) приводит к большему увеличению деформации кристаллической решетки SiC-6H и к большему росту доли аморфной фазы карбида кремния.

### Библиографические ссылки/ References

1. Xu C.L., Zhang C.H., Li J.J., Zhang L.Q., Yang Y.T., Song Y., et al. A HRXRD and nano-indentation study on Ne-implanted 6H-SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2012; 286; 129-133.
2. Xiaofei Chen, Wei Zhou, Qijie Feng et al. Irradiation effects in 6H-SiC induced by neutron and heavy ions: Raman spectroscopy and high-resolution XRD analysis. *Journal of Nuclear Materials* 2016; 478: 215-221.
3. Grinchuk P.S., Kiyashko M.V., Abuhimd H.M. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2018; 38 (15); 4815-4823.
4. Sorieul S., Costantini J.-M., Gosmain L., Calas G., Grob J.-J., Thome L. Study of damage in ion-irradiated  $\alpha$ -SiC by optical spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006; 18 (37); 8493-8502.
5. Sorieul S., Costantini J.-M., Gosmain L., Thomé L., Grob J.-J., et.al. Raman Spectroscopy Study of Heavy-Ion -Irradiated Alpha-SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006; 18 (22); 1-17.

## ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА Cr-ДНА/ZrN ПОКРЫТИЯ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

В.В. Чаевский, В.В. Жилинский

*Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь,  
chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru*

В данной работе проводились исследования структуры сформированного электрохимическим осаждением и методом КИБ на подложку карбида вольфрама (WC – 3% Co) комбинированного Cr-детонационные наноалмазы (ДНА) / ZrN покрытия. Были изучены микроструктура и фазовый состав Cr-ДНА/ZrN покрытия. Покрытие состоит из отдельных фаз  $\alpha$ -Ni,  $\alpha$ -Cr,  $\alpha$ -Cu, Ni<sub>3</sub>P, наноалмазов и имеет слоистую структуру. Между верхним Cr-ДНА и нижним ZrN слоями присутствуют промежуточные слои меди  $\alpha$ -Cu и никеля  $\alpha$ -Ni, наличие которых необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-Co основе. Cr-ДНА слои и промежуточные слои меди и никеля не перемешиваются друг с другом и ZrN покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой. В ZrN и Ni слоях присутствует кобальт.

**Ключевые слова:** покрытие; наноалмазы; карбид вольфрама; нитрид циркония; хром.

## FORMATION AND STRUCTURE OF THE Cr-DND/ZrN COATING ON HARD ALLOY

Vadzim Chayeuski, Valery Zhyllinski

*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- detonatoin nanodiamonds (DND)/ZrN coating synthesized on cemented tungsten carbide (WC – 3% Co) by electroplating and Arc-PVD techniques were accomplished. The microstructure and phase composition of the Cr-DND/ZrN coating were studied. The coating consists of separate phases of  $\alpha$ -Ni,  $\alpha$ -Cr,  $\alpha$ -Cu, Ni<sub>3</sub>P, nanodiamonds and its has a layered structure. There are an intermediate copper  $\alpha$ -Cu and nickel  $\alpha$ -Ni layers between Cr-DND top and ZrN bottom layers. The presence of copper and nickel layers is necessary to obtain high adhesion of metal-diamond CEC for WC-Co substrate. The Cr-DND layer as well as the intermediate copper and nickel layers are not mixed with each other and the ZrN coating that is not mixed with a hard alloy substrate. Cobalt is present in the ZrN and Ni layers.

**Keywords:** coating; nanodiamonds; tungsten carbide; zirconium nitride; chromium.

### Введение

В настоящее время в деревообработке широко используются резцы фрезерного инструмента из цементированного карбида вольфрама WC-Co. Хотя они обеспечивают хорошее соотношение твердости и трещиностойкости [1], однако полностью соответствовать необходимым требованиям современной обработки древесины, связанной с использованием высоких скоростей резания, такие инструменты не могут [2]. Создание многослойных покрытий на поверхности твердосплавных лезвий ножей фрезерного инструмента, состоящих из чередующихся слоев различного состава, полученных методом конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ), с по-

мощью которого сформированные покрытия на базе нитридов или карбидов тугоплавких металлов (Ti, Mo, Zr, Cr и др.) существенно увеличивают период стойкости инструмента при обработке древесины [3, 4], и композиционных электрохимических покрытий (КЭП), содержащих наноалмазы детонационного синтеза (ДНА), показывающих высокие физико-механические свойства [5], способствует повышению надежности режущих инструментов. Хромирование занимает особое место в ряду методов инженерии поверхности благодаря широким функциональным возможностям наносимых покрытий (износостойкость, коррозионная стойкость и др.). Модифицирование хромовых покрытий ДНА улучшает их



триботехнические свойства, снижая для условий трения без смазки коэффициент трения в 1.8-2.9 раза и интенсивность изнашивания в 6-10 раз [6].

В связи с этим целью данной работы было сформировать методами КИБ и электрохимического осаждения на поверхности лезвий ножей из твердого сплава WC-Co дереворежущего инструмента комбинированные Cr-ДНА/ZrN покрытия и исследовать их структуру и элементный состав.

## Результаты и их обсуждение

ZrN покрытия осаждались методом КИБ на поверхность лезвий ножей хвостовых фрез на установке ВУ-1Б «Булат» по стандартной методике: с предварительной обработкой подложки ионами циркония в вакууме  $10^{-3}$  Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытия при опорном напряжении -100 В и токах горения дуги катода 100-120 А в атмосфере азота при давлении  $10^{-1}$  Па. Температура при осаждении соответствовала 700-800°C.

Получение высокой адгезии металлалмазного КЭП к нитридной керамике ZrN, твердосплавным основам (в т. ч. WC-Co) является серьезной проблемой. Поэтому с целью получения адгезионно-прочного Cr-ДНА КЭП с ZrN покрытием предварительно на поверхность ZrN покрытия осаждались химическим способом при высокой температуре (96°C) слои никеля из раствора на основе гипофосфита натрия следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (200.0 г/л), NaCl (20.0 г/л),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (20.0 г/л),  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$  (25.0 г/л). С целью недопущения пассивации Ni-слоя и дополнительного улучшения адгезии Cr-ДНА КЭП с ZrN покрытием и основой производилось нанесение промежуточного слоя меди электрохимическим способом из сернокислого электролита. Cr-ДНА КЭП осаждались в гальваностатическом режиме электролиза при средней катодной плотности тока 50 А/дм<sup>2</sup> из стандартного электролита хромирования при содержании  $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2.5 г/л с добавлением ДНА марки

«УДА-ВК» – 4.9-5.1 г/л производства ЗАО «Синта» [7]. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 40-50°C и постоянном перемешивании электролита-сuspension.

Фазовый состав полученных соединений исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku) в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении.

Фрактографические исследования образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800, который применялся для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

В результате проведенных исследований было показано, что морфология поверхности Cr-ДНА/ZrN КЭП имеет глобулярные образования в виде частиц, создающих связанные агломераты, характерные кластерам наноалмазов, размером от 204 нм в КЭП до 4.53 мкм в электролитах хромирования [8]. Кластеры наноалмазов в этом случае являются центрами осаждения ионов хрома.

На основании РСА рентгенограммы (рис. 1), сформированного комбинированного Cr-ДНА/ZrN КЭП, можно утверждать о формировании отдельных фаз никеля  $\alpha\text{-Ni}$ , хрома  $\alpha\text{-Cr}$ , меди  $\alpha\text{-Cu}$ , фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$  и наноалмазов.

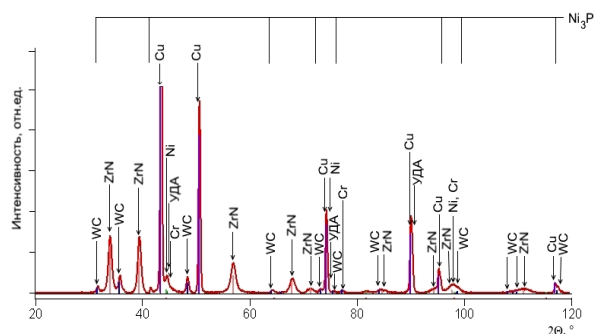


Рис. 1. Рентгенограмма Cr-ДНА/ZrN покрытия  
Fig. 1. XRD pattern for the Cr-DND/ZrN coating

СЭМ-снимки поперечного излома (рис. 2) образца показывают, что Cr-ДНА/ZrN покрытие имеет слоистую структуру.



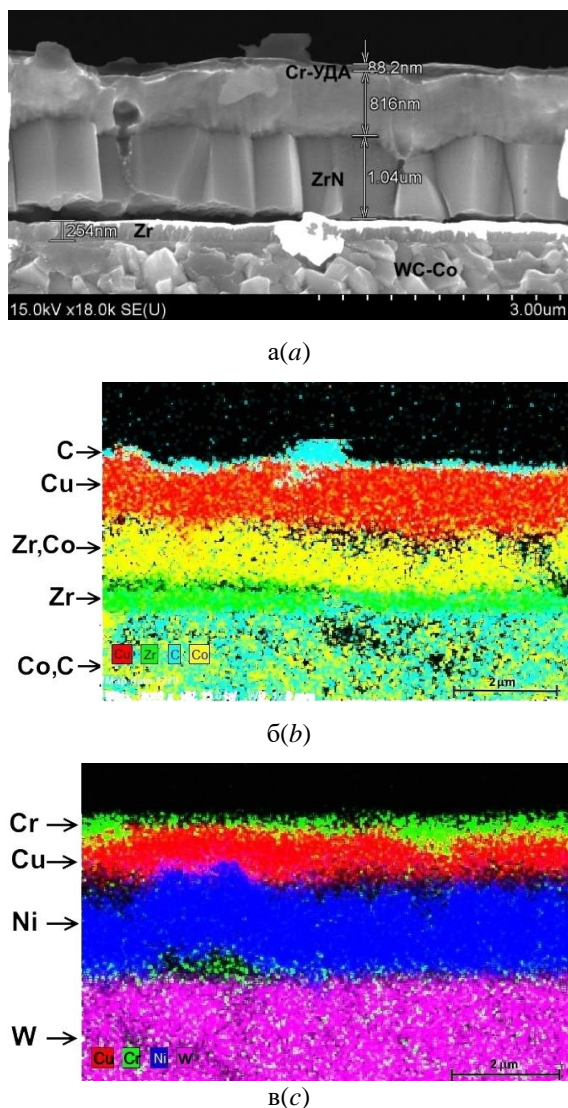


Рис. 2. Микроструктура перереза образца: (а) СЭМ-снимок WC-Co основы с Cr-ДНА/ZrN покрытием, (б) РСМА в характеристическом рентгеновском излучении Zr, Cu, Co, C, W, (в) РСМА в характеристическом рентгеновском излучении Cr, Cu, Ni, W

Fig. 2. Microstructure of the fracture of cross-section of the sample: (a) SEM-image of the coated Cr-DND/ZrN substrate WC-Co, (b) EDX mapping image of Zr, Cu, Co, C, W, (c) EDX mapping image of Cr, Cu, Ni, W

Толщина верхнего Cr-ДНА слоя составляет ~88 нм, нижнего ZrN слоя – 1.04 мкм (рис. 2а). На рис. 2а видно также присутствие промежуточного слоя толщиной 816 нм между Cr-ДНА и ZrN слоями. Рис. 2б, в показывают, что этот промежуточный слой представляет собой металлические медь α-Cu и никель α-Ni. Твердосплавная основа образца имеет мелкокристаллическую структуру (рис. 2а). Методом РСМА был

определен состав твердого сплава: WC – 3 вес.% Co.

Рисунки 2б, в показывают присутствие кобальта в ZrN-покрытии и в Ni-слое, а также подтверждают факт того, что Cr-ДНА слой и промежуточные слои (меди, никеля) не перемешиваются друг с другом и ZrN-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной WC-Co основой.

СЭМ-снимки поперечного излома образца также показывают (рис. 2б, в), что в ZrN- и Ni-слоях присутствует кобальт. На этапе ионной очистки поверхности подложки при синтезе покрытий методом КИБ температура достигает значения 1300°C. Такая температура способствует выделению кобальта из зерен твердого сплава WC-Co и формированию на поверхности твердого сплава металлической фазы кобальта α-Co в результате его термической диффузии [9]. Ионно-плазменные покрытия, сформированные методом КИБ, имеют пористую структуру [10]. Поэтому кобальт диффундирует по порам в ZrN-покрытии. Дальнейшее проникновение кобальта в Ni-слой обусловлено наличием микротрещин в покрытиях на основе Ni-P, т. к. получаемые из исходного раствора химического никелирования Ni-P покрытия характеризуются высокими внутренними напряжениями растяжения, которые тем выше, чем содержание фосфора в покрытиях [11], что вызывает образование микротрещин в покрытиях.

## Закключение

На твердосплавной основе WC – 3 вес.% Co синтезировано методами электрохимического осаждения и КИБ комбинированное покрытие, состоящее из Cr-ДНА и ZrN. Показано, что Cr-ДНА/ZrN покрытие имеет слоистую структуру. Установлено, что верхний Cr-ДНА слой имеет малую толщину (~88 нм) по сравнению с толщиной ZrN покрытия (~1.0 мкм). Между Cr-ДНА и ZrN слоями присутствует промежуточные слои меди α-Cu и никеля α-Ni толщиной 816 нм, наличие которых необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-

Со основе. Cr-ДНА слой и промежуточные слои меди и никеля не перемешиваются друг с другом и ZrN-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой. В ZrN и Ni-слоях присутствует кобальт в результате его термической диффузии из зерен твердого сплава WC-Co основы.

### Библиографические ссылки

1. Guo X., Ekevad M., Grönlund A., Marklund B., Cao P. Tool wear and machined surface roughness during wood flour/polyethylene composite peripheral upmilling using cemented tungsten carbide tools. *Bioresources* 2014; 9 (3): 3779-3791.
2. Sommer F., Kern F., Gadow R. Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials. *Journal of the European Ceramic Society* 2013; 33: 3115-3122.
3. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Rusalsky D.P., Grishkevich A.A., Chayevski V.V., Haranin V.N. Effect of ZrN and Mo-N coatings and sulfacyanization on wear of wood-cutting knives. *Journal of Friction and Wear* 2014; 35 (3): 201-209.
4. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279: 126-133.
5. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии* 2001; 70 (7): 687-708.
6. Витязь П.А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Беларус. навука; 2011. 527 с.
7. Кононов А.Г., Сачивко Я.С., Корженевский А.П., Штемплук Р.Г. Термическая стабильность хромовых покрытий, модифицированных наноразмерными углеродсодержащими добавками. *Актуальные вопросы машиноведения* 2015; (4): 353-357.
8. 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.
9. Линник С.А., Гайдайчук А.В., Охотников В.В. Влияние кобальта на адгезионную прочность поликристаллических алмазных покрытий на твердых сплавах WC-Co. *ЖТФ* 2018; 88 (2): 214-218.
10. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Chaevski V.V., Anishcik V.M. Properties of coatings based on Cr, Ti, Mo nitrides with embedded metals deposited on cutting tools. *Journal of Friction and Wear* 2011; 32 (3): 192-198.
11. Кузнецов В.В., Петухов И.В., Кузнецова Е.В. Морфология и структура электроосажденных пленок Ni-P. *Металлы* 1987; (5): 186-188.

### References

1. Guo X., Ekevad M., Grönlund A., Marklund B., Cao P. Tool wear and machined surface roughness during wood flour/polyethylene composite peripheral upmilling using cemented tungsten carbide tools. *Bioresources* 2014; 9 (3): 3779-3791.
2. Sommer F., Kern F., Gadow R. Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials. *Journal of the European Ceramic Society* 2013; 33: 3115-3122.
3. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Rusalsky D.P., Grishkevich A.A., Chayevski V.V., Haranin V.N. Effect of ZrN and Mo-N coatings and sulfacyanization on wear of wood-cutting knives. *Journal of Friction and Wear* 2014; 35 (3): 201-209.
4. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279: 126-133.
5. Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazы detonnatsionnogo sinteza: svoystva i primeneniye. [Detonation synthesis of ultradispersed diamonds: properties and application]. *Uspekhi khimii* 2001; 70(7): 687-708. (In Russian).
6. Vityaz' P.A. Modifitsirovaniye materialov i pokrytiy nanorazmernymi almozosoderzhashchimi dobavkami [Modification of materials and coatings with nano-sized diamond-containing additives]. Минск: Belarusskaya navuka; 2011. 527 p. (In Russian).
7. Kononov A.G., Sachivko Ya.S., Korzhenevskiy A.P., Shtemplyuk R.G. Termicheskaya stabil'nost' khromovykh pokrytiy, modifitsirovannykh nanorazmernymi uglerodsoderzhashchimi dobavkami [Thermal stability of chromium coatings modified with nanosized carbon-containing additives]. *Aktual'nye voprosy mashinovedeniya* 2015; (4): 353-357. (In Russian).
8. 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.
9. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V., Okhotnikov V.V. Vliyanie kobal'ta na adgezionnuyu prochnost' polikristallicheskiykh almaznykh pokrytiy na tverdykh splavakh WC-Co [Effect of cobalt on the adhesion strength of polycrystalline diamond coatings on WC-Co hard alloys]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* 2018; 88 (2): 214-218. (In Russian).
10. Kuleshov A.K., Uglov V.V., Chaevski V.V., Anishcik V.M. Properties of coatings based on Cr, Ti, Mo nitrides with embedded metals deposited on cutting tools. *Journal of Friction and Wear* 2011; 32 (3): 192-198.
11. Kuznetsov V.V., Petukhov I.V., Kuznetsova E.V. Morfologiya i struktura elektroosazhdennykh plenok Ni-P [Morphology and structure of electrodeposited Ni-P films]. *Metally* 1987; (5): 186-188. (In Russian).

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИШЕНЕЙ

С.Д. Латушкина, И.М.Романов, О.И. Посылкина, А.Г. Артемчик  
*Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, phti@tut.by*

Исследован процесс осаждения многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N с использованием метода магнетронного распыления мишеней различных составов (TiN+Zr, Ti+Zr). Установлено, что применение композиционной мишени TiN+Zr при реактивном магнетронном распылении позволяет повысить скорость осаждения покрытий за счет снижения хемосорбции азота составляющими элементами материала мишени. Показано, что при распылении мишени TiN+Zr формируются покрытия Ti-Zr-N, отличающиеся высокой микротвердостью (до 35 ГПа) в более широком интервале давлений реакционного газа  $(1.8-2.6) \cdot 10^{-2}$  Па, чем при использовании мишени Ti+Zr.

**Ключевые слова:** реактивное магнетронное распыление; композиционная мишень; скорость распыления; микротвердость.

## FEATURES OF THE FORMATION OF MULTICOMPONENT COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING OF COMPOSITE TARGETS

S.D. Latushkina, I.M. Romanov, O.I. Posylkina, A.G. Artemchik  
*Institute of Physics and Technology of the National Academy of Sciences of Belarus,  
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, phti@tut.by*

The process of deposition of multicomponent Ti-Zr-N coatings using the method of magnetron sputtering of targets of various compositions (TiN+Zr, Ti+Zr) is studied. It is established that the use of a composite target TiN+Zr in reactive magnetron sputtering allows to increase the deposition rate of coatings by reducing the chemisorption of nitrogen by the constituent elements of the target material. The study of the microhardness of coatings of the Ti – Zr – N shows that when the TiN+Zr target is sprayed, Ti-Zr-N coatings are formed, characterized by high microhardness (up to 35 GPa) in a wider range of reaction gas pressures  $(1.8-2.6) \cdot 10^{-2}$  Pa than when using the Ti+Zr target.

**Keywords:** reactive magnetron sputtering; composite target; melting rate; microhardness.

### Введение

Покрyтия, осаждаемые методом DC магнетронного распыления, являются базовыми компонентами широкого класса устройств для микро- и нанoeлектроники, фотоники, сенсорной техники, создания материалов с модулируемыми свойствами [1-4]. Магнетронное распыление по сравнению с другими методами осаждения пленок обладает рядом достоинств, основными из которых являются высокая скорость роста покрытий, низкая температура нагрева основы; возможность распыления, как проводников, так и диэлектриков, получение сверхтонких (менее 20 нм) покрытий с меньшими радиационными дефектами. Однако вследствие как термо-

динамической неравновесности процесса формирования покрытий, так и большого количества его технологических параметров, возможность управления фазовым составом и физико-механическими свойствами покрытий является сложной задачей.

### Материалы и методы испытаний

Осаждение покрытий методом магнетронного распыления проводилось на модернизированной установке 01ИН-6-008. Для магнетронного распыления использовали мишени (диаметр 46 мм) следующих составов: Ti+Zr (Ti-50 ат.%, Zr-50 ат.%); TiN+ Zr (50:50 атом.% по Ti и Zr), сформированные методом импульсного взрыв-

ного прессования с последующим изотермическим отжигом.

Рабочие величины напряжения и тока магнетрона составляли 380-400 В и 0.25 - 0.30 А соответственно. Давление реакционного газа изменялось в интервале  $(1.2-2.6) \cdot 10^{-2}$  Па. Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов 30-120 град в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Элементный состав покрытий определяли электронным микрозондом JEOL JXA 8500-F. Микротвердость покрытий измеряли нанотвердомером Duramin при нагрузке 25 г.

### Результаты исследования

Скорость осаждения покрытий является важным параметром, определяющим производительность технологического оборудования при реактивном магнетронном распылении. В настоящей работе для обеспечения стабильной работы магнетронной распылительной системы и расширения технологических возможностей формирования покрытий с улучшенными физико-химическими свойствами проводились исследования процесса осаждения многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N с использованием мишеней различного состава.

Как показали эксперименты, применение композиционной мишени TiN+Zr позволяет повысить скорость осаждения покрытий по сравнению использованием мишени Ti+Zr (рис. 1). По-видимому, это связано с фазовым составом мишеней, используемых при осаждении покрытий. Согласно полученным данным, значения мощности магнетронного разряда для распыления мишени, представляющей композит нитрида титана и циркония (мишень TiN+Zr) ниже, чем при распылении мишени из интерметаллида титан цирконий (мишень Ti+Zr).

Результаты элементного анализа покрытий, осажденных при распылении мишени TiN+Zr в отсутствие реактивного газа в вакуумной камере, свидетельствуют

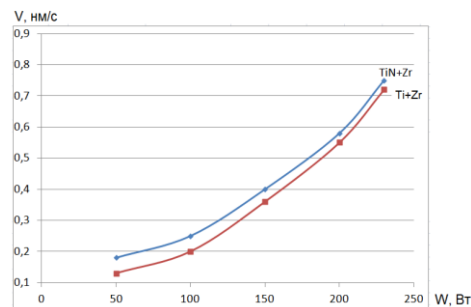


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий от мощности магнетронного разряда при использовании мишеней различного состава при отсутствии реакционного газа

Fig. 1. Dependence of the deposition rate of coatings on the power of the magnetron discharge when using targets of various compositions in the absence of a reaction gas

о частичном массопереносе молекул TiN из мишени в покрытие (рис. 2).

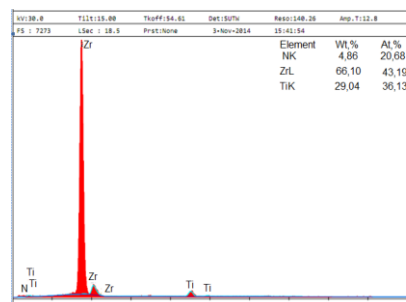


Рис. 2. Элементный состав покрытий при распылении мишени TiN+Zr в отсутствие реактивного газа в вакуумной камере

Fig. 2. The elemental composition of coatings when spraying the target TiN+Zr in the absence of reactive gas in the vacuum chamber

Рентгеновские исследования показали, что при отсутствии в камере азота магнетронное распыление мишени состава (TiN+Zr) приводит к осаждению на подложке покрытий, состоящих из смеси фаз (Ti,Zr)N и чистого Zr (рис. 3).

Доказательством образования твердого раствора является значение параметра решетки  $d = 4.4366$  нм, что превышает параметр стехиометрического TiN (4.24 нм), но уступает значению  $d = 4.58$  нм для стехиометрического ZrN.

Давление реакционного газа в процессе осаждения покрытий методом магнетронного распыления является одним из важных технологических параметров, определяющих их физико-механические свой-



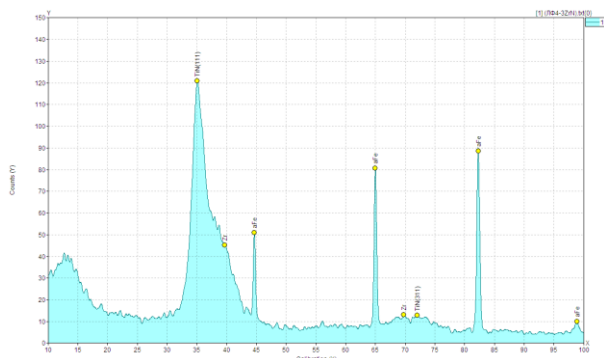


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ti-Zr-N, сформированного распылением мишени (TiN + Zr) в отсутствие азота

Fig. 3-X-ray diffractogram of the Ti-Zr-N coating formed by target sputtering (TiN + Zr) in the absence of nitrogen

ства. Содержание азота в камере может существенно влиять как на скорость осаждения покрытий, так и на их фазовый состав и механические свойства.

Известно, что основным фактором, приводящим к снижению скорости распыления мишени, является образование химических соединений на поверхности последней, имеющих значительно меньший коэффициент распыления [5]. Взаимодействие реактивного газа с материалом мишени магнетрона в реактивном процессе происходит благодаря действию двух механизмов. Первый - хемосорбция, т. е. образование слоя химического соединения на поверхности мишени в результате адсорбции частиц реактивного газа и их химического взаимодействия с атомами мишени. Второй - ионная имплантация, т. е. образование химического соединения под поверхностью мишени в результате внедрения ионов реакционного газа в материал мишени.

Исследования особенностей процесса распыления многокомпонентных мишеней различного состава (Ti+ Zr, TiN+ Zr) для формирования покрытий Ti- Zr -N показали, что при введении азота в вакуумную камеру различие в скорости осаждения сохраняется, изменение состава мишени при замене свободного Ti на соединение TiN является фактором, влияющим на технологический процесс осаждения покрытий Ti-Zr-N. В результате прове-

денных экспериментов установлено, что изменение скорости распыления при введении реактивного газа для мишени TiN+ Zr составляет 20%, в то время как для мишени Ti+Zr эта величина превышает 30% (рис. 4) соответственно. Химическая активность реактивного газа с титаном и цирконием высока, поэтому для мишени Ti+Zr возможно образование нитридного слоя по двум вышеуказанным механизмам, что и приводит к уменьшению скорости распыления мишени. В случае применения мишени TiN+ Zr можно предположить, что в образовании поверхностного нитридного слоя участвует только цирконий, соответственно его толщина и сплошность будут значительно меньше.

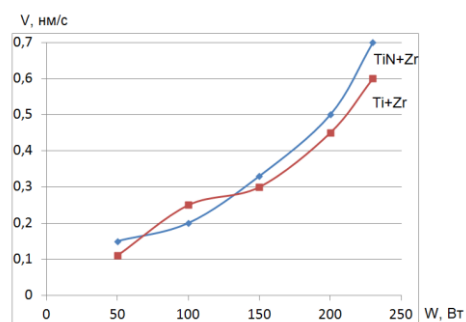


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения покрытий в среде азота ( $P_{N_2} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ ) от мощности магнетронного разряда при использовании мишеней различного состава

Fig. 4. Dependence of the deposition rate of coatings in a nitrogen medium ( $P_{N_2} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ ) on the power of a magnetron discharge when using targets of various compositions

Установлено, что микротвердость покрытий TiZrN, полученных магнетронным распылением мишеней (TiN+Zr) и (Ti+Zr), имеет различный характер зависимости от значения парциального давления азота  $P_{N_2}$ . Покрытия, полученные из мишени (TiN+Zr) выгодно отличаются (рис. 5) наличием достаточно широкого диапазона изменения парциального давления  $P_{N_2} = (1.8 - 2.6) \cdot 10^{-2}$  Па, при котором формируемые пленки обладают высокой твердостью  $H_\mu = 33 - 35$  ГПа. Этот результат позволяет предположить, что при промышленном использовании этой технологии упрочнения режущего инструмента покрытия, осажденные из мишени (TiN+Zr), будут

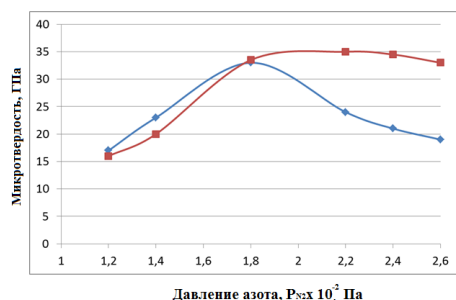


Рис. 5. Зависимость микротвердости ( $H_\mu$ ) от величины парциального давления азота ( $P_{N_2}$ ) для покрытий, полученных из мишеней различного состава: а - (Ti + Zr), б - (TiN + Zr)

Fig. 5. The dependence of the microhardness ( $H_\mu$ ) on the value of the partial pressure of nitrogen ( $P_{N_2}$ ) for coatings obtained from targets of various compositions: a - (Ti + Zr), b - (TiN + Zr)

иметь лучшую воспроизводимость параметра  $H_\mu$  в сравнении с покрытиями, полученными из мишени (Ti+Zr).

### Закключение

Исследованы особенности формирования многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N методом магнетронного распыления композиционных мишеней. Показано, что применение композиционной мишени TiN+Zr для реактивного магнетронного распыления на постоянном токе позволяет повысить скорость осаждения покрытий по сравнению с использованием мишени Ti+Zr за счет снижения хемосорбции азота составляющими элементами мишени. Сформированные покрытия Ti-Zr-N отличаются улучшенными физико-механическими свойствами, что связано с увеличением объемного содержания нитридных соединений в составе покрытий вследствие массопереноса материала мишени в покрытие в виде молекул нитрида титана.

### Библиографические ссылки

1. Гученко С.А., Еремин Е.Н., Завацкая О.Н., Лауринас В.Ч., Юров В.М. Влияние  $N_2$  и Ar на свойства многокомпонентных ионно-плазменных покрытий 12X18H10T+CU+AL. В сб.: Балакин П.Д., ред. Матер. III Межд. науч.-техн. конференции «Проблемы машиноведения». (23-24 апреля 2019 г.), Омск: Омский гос. техн. университет, 2019: 23-28.
2. Митин Д.М., Сердобинцев А.А. Влияние рассеяния распыленных атомов на скорость роста пленок, полученных методом магнетронного

распыления. *Письма в журнал технической физики* 2017; 43(17): 78-85.

3. Рогов А.В., Капустин Ю. В., Мартыненко Ю. В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации. *Журнал технической физики* 2015; 85(2): 126-134.
4. Латушкина С.Д., Лученок А.Р., Посылкина О.И., Мартинкевич Я.Ю., Романов И.М. Особенности структурообразования многокомпонентных покрытий Ti-Al-B-N, полученных магнетронным распылением в вакууме. *Современные методы и технологии создания и обработки материалов* 2018; (1): 132-139.
5. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. Минск: Техносфера; 2014. 256 с.

### References

1. Guchenko S.A., Eremin E.N., Zavackaja O.N., Laurinas V.Ch., Jurov V.M. Vliyanie  $N_2$  i Ar na svoystva mnogokomponentnyh ionno-plazmennyyh pokrytij 12X18H10T+CU+AL [The effect of  $N_2$  and Ar on the properties of multicomponent ion-plasma coatings 12X18H10T+CU+AL]. V sbornike: Balakin P.D., redaktor. Materialy III Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Problemy mashinovedeniya». (23–24 aprelja 2019 goda), Omsk: Izdatel'stvo Omskij gosudarstven-nij tehnikeskij universitet; 2019: 23-28. (In Russian).
2. Mitin D.M., Serdobincev A.A. Vliyanie rassejaniya raspylennyh atomov na skorost' rosta plenok, poluchennyh metodom magnetronnogo raspyleniya [The effect of scattering of atomized atoms on the growth rate of films obtained by magnetron sputtering]. *Pis'ma v zhurnal tehnikeskoy fiziki* 2017; 43(17): 78-85. (In Russian).
3. Rogov A.V., Kapustin Ju.V., Martynenko Ju.V. Faktory, opredelajushhie jeffektivnost' magnetronnogo raspyleniya. Kriterii optimizacii [Factors determining the effectiveness of magnetron sputtering. Optimization criteria]. *Zhurnal tehnikeskoy fiziki* 2015; 85(2): 126-134. (In Russian).
4. Latushina S.D., Luchenok A.R., Posylkina O.I., Martinkevich Ja.Ju., Romanov I.M. Osobennosti strukturoobrazovaniya mnogokomponentnyh pokrytij Ti-Al-B-N, poluchennyh magnetronnym raspyleniem v vakuumе [Features of structure formation of multicomponent Ti-Al-B-N coatings obtained by magnetron sputtering in vacuum]. *Sovremennye metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov* 2018; (1): 132–139. (In Russian).
5. Berlin E.V., Sejdman L.A. Poluchenie tonkih plenok reaktivnym magnetronnym raspyleniem [Production of thin films by reactive magnetron sputtering]. Minsk: Tehnosfera; 2014. 256 s. (In Russian).



## **СЕКЦИЯ 6 СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ**

### **SECTION 6 ADVANCES IN EQUIPMENT AND TECHNOLOGIES**

#### **УСТРОЙСТВО ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЛЕКЦИОННОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

Н.И. Горбачук<sup>1)</sup>, Л.И. Буров<sup>1)</sup>, Н.А. Поклонский<sup>1)</sup>, Д.С. Неверов<sup>1)</sup>, С.В. Шпаковский<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
gorbachuk@bsu.by, burov@bsu.by, poklonski@bsu.by, neverovds@mail.ru*

<sup>2)</sup> *ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь shpaks@tut.by*

Разработано устройство для демонстрации электростатических полей заряженных тел в лекционных экспериментах по дисциплине «Электричество и магнетизм». Схема построена на минимальной элементной базе и может использоваться при проведении занятий по дисциплинам, связанным с радиоэлектроникой и физикой полупроводниковых приборов. В отличие от известных устройств подобного типа, функционирующих на базе полевых транзисторов с управляющим  $p-n$ -переходом, работа предлагаемого устройства основана на эффекте накопления заряда емкостью затвор-исток МОП-транзистора (транзистора металл-оксид-полупроводник) с индуцированным  $n$ -каналом. Его использование позволяет осуществить наглядную индикацию присутствия электрического поля через включение и модуляцию яркости свечения светодиода. Дополнительной отличительной особенностью устройства является включение в цепь затвора обратно-смещенного фотодиода. Изменение величины его обратного тока при варьировании освещенности позволяет управлять скоростью заряда-разряда емкости затвор-исток, осуществляя демонстрацию эффекта фото-ЭДС в случае использования макета в лекционном эксперименте дисциплин специализации.

**Ключевые слова:** МОП-транзистор; электрическое поле; лекционный эксперимент; фотодиод.

#### **DEVICE FOR DEMONSTRATION OF ELECTROSTATIC FIELDS IN A LECTURE EXPERIMENT**

N.I. Gorbachuk<sup>1)</sup>, L.I. Burov<sup>1)</sup>, N.A. Poklonski<sup>1)</sup>, D.S. Neverov<sup>1)</sup>, S.V. Shpakovski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup> *JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,  
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus,*

It has been developed the device to register the electrostatic fields of charged bodies, which can be used in demonstration experiments in lectures on the courses «Electricity and Magnetism», «Introduction to solid-state electronics», «Basics of radio electronics» and any other special courses related to the physics of semiconductor instruments. The device's layout uses a minimal elemental base. Unlike known devices of this type, operating on the basis of field transistors with a control  $p-n$ -transition, the device's operation is based on the effect of accumulating a charge with the capacity of the shutter-source MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) with induced  $n$ -channel. The scheme includes an MOSFET, an LED (Leigh Emitted Diode), a photodiode and a current-limiting resistor. The application of an MOSFET with an induced channel allows to display a visual indication of an electric field presence. The electrostatic field change is tracked by the change in the brightness of the LED glow. The device allows to demonstrate the effects of the superposition of electrostatic charging fields of opposite signs and the capacitance dependence the dielectric permeability of the environment. An additional distinctive feature of the device is the inserting in the circuit of the shutter back-shifted photodiode. Changing the value of its reverse cur-

rent in the variation of illumination allows you to control the charge-discharge rate of the shutter-source capacity, demonstrating the effect in the case of the use of the layout during the lecture.

**Keywords:** MOSFET, transistor; electric field; lecture experiment; photodiode.

## Введение

Несмотря на широкие возможности современных компьютерных технологий, позволяющих проводить численное моделирование любых явлений электро- и магнитостатики и использовать результаты моделирования для организации интерактивных занятий, традиционный лекционный эксперимент продолжает играть важную роль в подготовке специалистов [1-3]. Проведение демонстраций во время лекционных занятий обеспечивает максимальную вовлеченность студентов как в ход подготовки эксперимента, так и в процесс наблюдения и регистрации физических эффектов, что невозможно при использовании только видеоматериалов и результатов компьютерного моделирования [1]. Однако существуют области классической физики, для которых прямое наблюдение явлений является весьма затруднительным. Это в значительной мере относится к наблюдению и регистрации электрических и магнитных полей.

Демонстрационный эксперимент продолжает также оставаться важной составляющей профориентационной работы среди учащихся общеобразовательных школ — будущих абитуриентов естественнонаучных факультетов [3].

Цель работы — разработать устройство регистрации электростатических полей заряженных тел, для использования в лекционных экспериментах.

## Аналоги

Наиболее точными приборами, предназначенными для измерения электростатических полей, являются выпускаемыми промышленностью измерители вибрационного типа и приборы, основанные на спектральном анализе сигнала датчика, помещенного в электростатическое поле [4, 5].

Измерители вибрационного типа содержат [4] чувствительный и экранирую-

щий электроды. Экранирующий электрод за счет электромеханического привода колеблется с частотой генератора, изменяя при этом степень электростатической связи чувствительного электрода с исследуемым электрическим полем, благодаря чему на чувствительном электроде наводится переменный электрический заряд, пропорциональный напряженности электрического поля. Наведенный заряд затем преобразуется усилителем, синхронным детектором и фильтром нижних частот в постоянное напряжение, величина которого пропорциональна напряженности измеряемого электрического поля, а знак — его полярности.

В приборах, использующих спектральный анализ сигнала датчика [5], форму и скважность выходного сигнала модулятора выбирают с возможностью селекции одной из кратных гармоник сигнала, лежащей за пределами полосы электромагнитных помех.

Указанные приборы позволяют проводить измерения электростатического поля с достаточно высокой точностью, однако дороги и не обеспечивают наглядность в проведении лекционного эксперимента.

Прямую демонстрацию эффектов, вызванных присутствием электростатического поля, можно проводить с использованием простейшего оборудования: электростатических султанов и взвеси диэлектрического порошка в масле [6, 7]. Однако, данные эксперименты не позволяют получать количественную оценку напряженности электростатического поля. Использование электроскопов удовлетворяет требованиям демонстрационного эксперимента, однако их конструкция в целом является достаточно громоздкой и на настоящий момент выглядит архаично.

## Прототип

Наиболее близкими к целям и задачам современного демонстрационного экспе-

римента являются индикаторы электростатического поля, работа которых основана на использовании полевых транзисторов с управляющим  $p-n$ -переходом в качестве чувствительного элемента (датчика) [8]. Электрические схемы подобных приборов могут быть рассчитаны на работу транзистора как на т.н. пологом, так и на линейном участке выходной характеристики. Для индикации изменения тока используются светодиоды.

Простейшая известная схема индикатора подобного типа приведена на рисунке 1 [8]. Схема содержит всего три элемента: полевой транзистор VT1, выполняющий функцию датчика электростатического поля, светодиод HL1, играющий роль индикаторного элемента, и стабилитрон VD1, служащий для защиты полевого транзистора от пробоя. В качестве антенны может использоваться отрезок провода длиной 10-15 см. При наличии поля сопротивление канала исток-сток полевого транзистора возрастает. Это приводит к уменьшению тока через светодиод HL1. Соответственно, индикация поля осуществляется по уменьшению яркости его излучения.

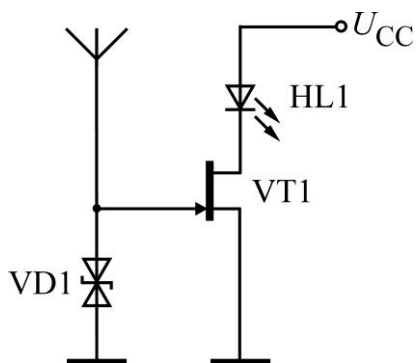


Рис. 1. Схема индикатора электростатического поля на транзисторе с управляющим  $p-n$ -переходом и светодиоде  
Fig. 1. Diagram of an electrostatic field indicator on a JFET (Junction Field Effect Transistor) and LEDs

Устройство, показанное на рис. 2 [8], отличается от представленного на рис. 1 использованием для индикации трех светодиодов. В отсутствии поля ток протекает преимущественно через индикаторный светодиод HL1. При наличии поля сопро-

тивление канала исток-сток полевого транзистора возрастает. При этом увеличивается ток в цепи, содержащей последовательно соединенные ограничивающий резистор R1 и светодиоды HL2 и HL3, что при определенной величине тока вызывает их свечение [8]. Таким образом, данная схема обеспечивает увеличение яркости излучения светодиодов HL2 и HL3 в присутствии электростатического поля.

Отметим, что для защиты полевого транзистора, как правило, используется симметричный стабилитрон, с напряжением стабилизации около 10 В. В том случае, когда из схемы исключается стабилитрон возрастает чувствительность индикатора, однако увеличивается риск повреждения полевого транзистора. Стабилитрон может быть заменен резистором с сопротивлением 10-30 МОм.

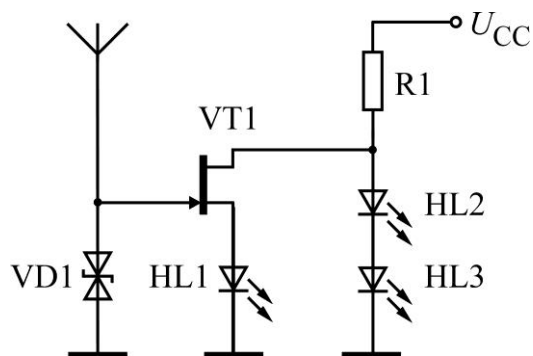


Рис. 2. Схема индикатора электростатического поля на транзисторе с управляющим  $p-n$ -переходом и нескольких светодиодах  
Fig. 2. Diagram of an electrostatic field indicator on a JFET and several LEDs

### Описание устройства

Нами разработано устройство для демонстрации электростатических полей заряженных тел в лекционных экспериментах по дисциплине «Электричество и магнетизм». Схема построена на минимальной элементной базе и может использоваться при проведении занятий по радиоэлектронике и физике полупроводниковых приборов.

Схема устройства представлена на рисунке 3. В отличие от описанных выше устройств нами предлагается использо-

вать в качестве датчика электростатического поля МОП-транзисторы с индуцированным каналом. Например, МОП-транзисторы с каналом  $n$ -типа. В предлагаемой схеме (рис. 1) МОП-транзистор VT1 используется в качестве датчика электрического поля, светодиод HL1, выполняет функцию индикаторного элемента. Для защиты МОП-транзистора применяется фотодиод VD1. Резистор R1 создает отрицательную обратную связь.

При отсутствии электростатического поля транзистор закрыт, тока через светодиод нет. Появление электростатического поля за счет индукции заряда на затворе МОП-транзистора заряжает емкость за-

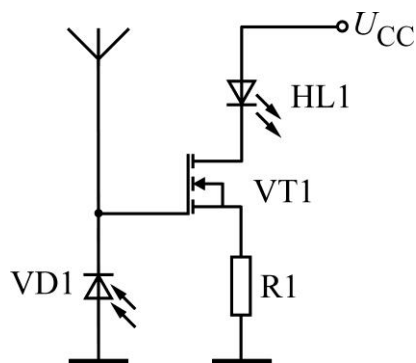


Рис. 3. Схема индикатора электростатического поля на МОП-транзисторе

Fig. 1. MOSFET electrostatic field indicator circuit

твор-исток. При превышении напряжения над пороговым значением формируется инверсионный канал. В цепи резистор – исток – сток – светодиод начинает протекать ток, вызывая свечение светодиода.

Использование резистора R1 снижает «чувствительность» устройства, однако, позволяет эффективнее применять в демонстрационных целях модуляцию яркости светодиода и заменять в экстренном случае источник питания на другой с иным напряжением.

Используемый для защиты транзистора фотодиод VD1 включен в обратном направлении. Величину его фототока, а значит и динамического сопротивления, можно регулировать, меняя интенсивность освещения (затемняя или, наоборот, проводя дополнительную засветку).

Итак, предлагаемое нами использова-

ние МОП-транзисторов в качестве чувствительных элементов позволяет проводить индикацию наличия электростатического поля не по ослаблению излучения светодиода (как в схеме на рис.1), а по его возникновению. При этом, большему значению напряженности электростатического поля будет соответствовать более интенсивное свечение индикаторного светодиода. С точки зрения обеспечения наглядности в демонстрационном эксперименте это предпочтительнее. Особенно если аудитория — учащиеся школ. По отношению к схеме, представленной на рисунке 2, предлагаемая нами схема содержит меньшее количество элементов. В случае ее дополнения комплементарным МОП-транзистором и еще одним светодиодом, схема позволит проводить непосредственную индикацию электростатических полей, создаваемых зарядами различного знака.

### Возможные эксперименты и области использования устройства

1) Аудитории кратко описывается принцип работы прибора. Демонстрируется прибор и указывается на отсутствие свечения индикаторного светодиода при отсутствии внешнего электростатического поля. Трением заряжается полоска из полиметилметакрилата и демонстрируется включение светодиода в присутствии электростатического поля. Демонстрируется зависимость яркости свечения светодиода от расстояния до заряженного тела.

2) Трением заряжается полоска из полиметилметакрилата и демонстрируется включение светодиода в присутствии электростатического поля. Трением заряжается полоска из полистирола и демонстрируется снижение интенсивности свечения светодиода, возникающее за счет суперпозиции электростатических полей от тел, имеющих заряды различного знака. Демонстрируется зависимость яркости свечения светодиода от расстояния до заряженных тел различного знака и от их расположения относительно антенны

устройства.

3) Трением заряжается полоска из полиметилметакрилата и демонстрируется включение светодиода в присутствии электростатического поля. Между антенной устройства и заряженным телом помещается сосуд, заполненный водой (или любой другой предмет). Демонстрируется снижение яркости свечения светодиода при уменьшении емкости.

Описанные эксперименты могут демонстрироваться на лекционных занятиях по дисциплине «Электричество и магнетизм». Кроме того, наличие наглядной зависимости между электростатическим полем и включением МОП-транзистора с индуцированным каналом, а также зависимость скорости разряда емкости затвористок от тока фотодиода позволяет использовать устройство в лекционных экспериментах по дисциплинам «Введение в твердотельную электронику», «Основы радиоэлектроники» и дисциплинам специализации, связанным с физикой полупроводниковых приборов.

Разработанный макет устройства может служить основой для создания индикаторов, используемых в промышленности для дистанционного определения наличия электрических полей высокой напряженности.

## Заключение

Разработано устройство для регистрации электростатических полей заряженных тел в лекционных экспериментах по дисциплине «Электричество и магнетизм». Схема построена на минимальной элементной базе и может использоваться при проведении занятий по радиоэлектронике и физике полупроводниковых приборов.

## Библиографические ссылки

1. Наумчик В.Н., Ярошенко Т.А. Физика и техника в демонстрационном эксперименте: очерки истории. Минск: РИПО; 2017. 262 с.

2. Грабовский М.А., Млодзеевский А.Б., Телеснин Р.В., Шаскольская М.П., Яковлев И.А. Лекционные демонстрации по физике. Москва: Наука; 1972. 640 с.
3. Азимов А. Популярная физика. Москва: ЗАО Центрполиграф, 2006. 752 с.
4. Филиппов А.Н., Пушкин Н.М. Лакшин К.В. Измеритель напряженности электрического поля вибрационного типа. Патент RU 2647225C1. Оpubл. 14.03.2018.
5. Тетерин Е. П., Анисимова С. А., Тетерин П. Е., Лукичева В. К. Способ измерения напряженности электростатического поля Патент RU 2672527C1. Оpubл. 15.11.2018.
6. Бурсиан Э.В. Физические приборы. Москва; Просвещение. 1984. 271 с.
7. Джанколи Д. Физика: В 2-х т. Т.2. Москва: Мир; 1989. 667 с.
8. Шустов М. Индикатор электростатического поля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://radiopolyus.ru/sxemy-dlya-izmerenij/93-indikator-elektrostaticheskogo-polya>

## References

1. Naumchik V.N., Yaroshenko T.A. Fizika i tekhnika v demonstratsionnom eksperimente: ocherki istorii [Physics and technology in a demonstration experiment: essays on history]. Minsk: RIPO; 2017. 262 p. (In Russian).
2. Grabovskiy M.A., Mlodzeevskiy A.B., Telesnin RV, Shaskolskaya M.P., Yakovlev I.A. Lektsionnyye demonstratsii po fizike [Lecture demonstrations in physics]. Moscow: Science; 1972. 640 p. (In Russian).
3. Asimov I. Understanding physics. New York: Buccaneer Books, 1988. 496 p.
4. Filippov A.N., Pushkin N.M. Lakshin K.V. Izmeritel' napryazhennosti elektricheskogo polya vibratsionnogo tipa [Vibration-type electric field strength meter]. Patent RU 2647225C1. Publ. 03.14.2018. (In Russian).
5. Teterin E.P., Anisimova S.A., Teterin P.E., Lukicheva V.K. Sposob izmereniya napryazhennosti elektrostاتicheskogo polya [Method for measuring the intensity of the electrostatic field]. Patent RU 2672527C1. Publ. 11.15.2018. (In Russian).
6. Bursian E.V. Fizicheskiye pribory [Physical devices]. Moscow; Education. 1984. 271 s. (in Russian).
7. Giancoli Douglas C. General Physics. Charlottesville: Prentice-Hall. Inc; 1984. 888p.
8. Shustov M. Indikator elektrostатicheskogo polya [Indicator of electrostatic field] [Electronic resource]. - Access mode: <http://radiopolyus.ru/sxemy-dlya-izmerenij/93-indikator-elektrostaticheskogo-polya>. (In Russian).

## ДВУХИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С АХРОМАТИЧЕСКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ

Е.С. Воропай<sup>1)</sup>, Д.С. Тарасов<sup>1), 2)</sup>, К.Ф. Ермалицкая<sup>1)</sup>,  
М.П. Самцов<sup>2)</sup>, К.А. Шевченко<sup>2)</sup>, А.А. Кирсанов<sup>1)</sup>

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

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, dmitrij-tarasov@list.ru

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

Разработан и изготовлен лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр (ЛАЭМС) с ахроматической оптической схемой для научно-исследовательских и учебных целей. Новый спектрометр отвечает всем требованиям, предъявляемым к аппаратуре для лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, а также обладает рядом преимуществ, обусловленных особенностями конструкции и технических характеристик компонентов ЛАЭМС. В качестве источника возбуждения спектрометр включает в себя два YAG:Nd-лазера с накачкой полупроводниковыми матрицами лазерных диодов с регулируемой энергией (от 0 до 100 мДж) и интервалом между импульсами (от 1 до 100 мкс), средняя длительность импульсов  $\approx 15$  нс. ЛАЭМС позволяет проводить исследования с использованием как одноимпульсного, так и двухимпульсного режима лазерной абляции и возбуждения эмиссионных спектров. Спектры плазмы регистрируются с помощью полихроматора-спектрометра со спектральным диапазоном 190-800 нм и разрешением 0.1 нм.

**Ключевые слова:** лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; сдвоенные импульсы; спектрометр.

## DUAL-PULSE LASER ATOMIC-EMISSION SPECTROMETER WITH ACHROMATIC OPTICAL SYSTEM

Eugene Voropay<sup>1)</sup>, Dmitri Tarasau<sup>1), 2)</sup>, Ksenia Ermalitskaia<sup>1)</sup>,  
Michael Samtsov<sup>2)</sup>, Konstantin Shevchenko<sup>2)</sup>, Alexander Kirsanov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, dmitrij-tarasov@list.ru

<sup>2)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus

We developed and manufactured a laser atomic emission multichannel spectrometer (LAEMS) with an achromatic optical scheme for research and educational purposes. The new spectrometer fits all the requirements for equipment for laser-induced breakdown spectroscopy and also has a number of advantages due to the design and technical characteristics of its components. As an excitation source, the spectrometer includes two Nd:YAG lasers pumped by semiconductor laser diode arrays, with adjustable energy (from 0 to 100 mJ) and pulse interval (from 1 to 100  $\mu$ s); the average pulse duration  $\approx 15$  ns. LAEMS permits to carry out studies using both single-pulse and double-pulse laser ablation and excitation of emission spectra. A polychromator-spectrometer with a spectral range of 190-800 nm and a resolution of 0.1 nm is used for registration of plasma spectra.

**Keywords:** laser induced breakdown spectroscopy; double laser pulses; spectrometer.

### Введение

Сегодня потребность в эффективных и оперативных аналитических методах остается на высоком уровне. Бурное развитие медицины и биотехнологий в течение последних десятилетий создают новый запрос на современные спектрально-аналитические методы и оборудование. Здесь могут оказаться востребованными

методы, которые хорошо показали себя в других областях. Лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ (laser-induced breakdown spectroscopy) обеспечивает высокую чувствительность, оперативность и возможность проведения исследования с пространственным разрешением различных образцов на содержание различных эле-



ментов [1]. К преимуществам данного метода относятся применимость к широкому классу веществ, возможность анализа, в том числе дистанционного, как твердотельных образцов, так и объектов в жидкой фазе, малые количества вещества, необходимые для анализа ( $10^{-10}$ - $10^{-11}$  г), незначительная деструкция поверхности (диаметр кратера  $\leq 100$  мкм, толщина испаряемого слоя – от десятых долей мкм), отсутствие предварительной механической и химической подготовки поверхности [2]. Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия применяется для исследования биообъектов (растений, лишайников, образцов биологических жидкостей и тканей человека и животных), промышленных изделий (анализ как сырья, так и готовой продукции), предметов искусства, ювелирных изделий, артефактов, строительных материалов [2-4].

На кафедре лазерной физики и спектроскопии БГУ совместно с лабораторией спектроскопии НИИ Прикладных физических проблем БГУ и Центром «Лазерная техника и технологии» Института физики НАН Беларуси разработан и изготовлен лазерный атомно-эмиссионный спектрометр (ЛАЭМС), в котором использованы оригинальные принципиальные и схемные решения, позволяющие повысить его эксплуатационные характеристики.

### Принцип работы и особенности оптической схемы

Общий принцип получения спектров с использованием лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии – регистрация с помощью полихроматорного спектрометра свечения плазмы, которая образуется при взаимодействии лазерного импульса с поверхностью образца. В двухимпульсной ЛАЭМС каждый импульс из пары сдвоенных импульсов имеет свое назначение. Первый импульс взаимодействует с поверхностью мишени; в результате образуется плазма, содержащая не только возбужденные атомы и ионы, но и частицы исследуемого вещества в жидкой

и твердой фазах. Второй лазерный импульс взаимодействует с плазмой, дополнительно возбуждая ее и испаряя жидкие капли и твердые частицы.

Оптическая схема спектрометра представлена на рис. 1.

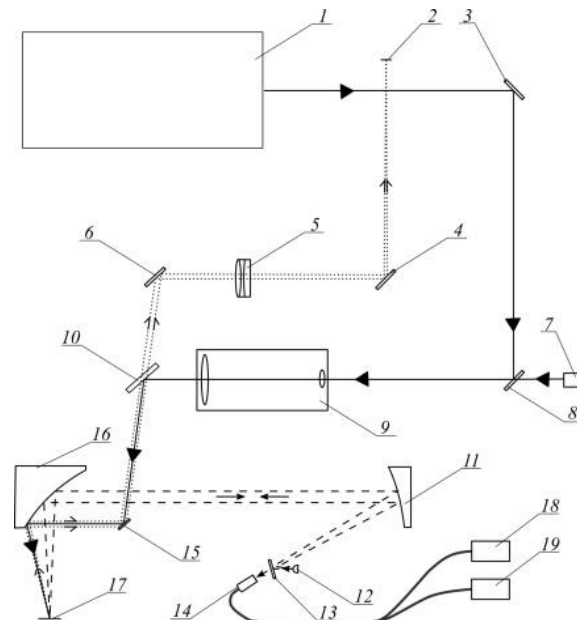


Рис. 1. Оптическая схема ЛАЭМС: 1 – двухимпульсный лазер; 2 – видеокамера; 3, 4, 6, 15 – не-селективные плоские зеркала; 5 – изображающий объектив (наблюдательный канал); 7 – прицельный лазер; 8 – селективное плоское зеркало; 9 – телескоп; 10 – полупрозрачное плоское зеркало; 11 – параболическое зеркало (внеосевой угол 30°); 12 – светодиод подсветки; 13 – плоское зеркало (нормально убрано, ставится при необходимости подсветки объекта); 14 – вход оптоволокну (к спектрометру); 16 – параболическое зеркало (внеосевой угол 90°); 17 – объект; 18, 19 – полихроматоры-спектрометры

Fig. 1. Optical scheme of LAEMS: 1 - dual-pulse laser; 2 - video camera; 3, 4, 6, 15 - non-selective flat mirrors; 5 - imaging lens (observation channel); 7 - sighting laser; 8 - selective flat mirror; 9 - telescope; 10 - semi-transparent flat mirror; 11 - parabolic mirror (off-axis angle 30°); 12 - backlight LED; 13 - flat mirror (normally removed, placed if necessary to illuminate the object); 14 - fiber optic input (to the spectrometer); 16 - parabolic mirror (off-axis angle 90°); 17 - object; 18, 19 - polychromator spectrometers

В качестве источника возбуждения использован твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Использование полупроводниковой накачки вместо накачки импульсными лампами позволяет существенно увеличить ресурс системы и

повысить стабильность выходных характеристик. Лазер содержит два излучателя и обеспечивает генерацию сдвоенных импульсов длительностью не более 15 нс с длиной волны 1064 нм с варьируемым в пределах 1-100 мкс интервалом с энергиями до 100 мДж при частотах следования пар до 10 Гц. Лазерное излучение можно сфокусировать в любой точке жидкой, газообразной или твердой пробы. В последнем случае это позволяет проводить не только интегральный анализ, но и получать информацию о пространственном распределении химических элементов в образце. При использовании двухимпульсного лазера для анализа биологических образцов процессы пробоподготовки и анализа могут быть объединены в едином цикле. К достоинствам лазерного испарения и возбуждения спектров вещества можно отнести высокую локальность отбора пробы, малые, до  $10^{-8}$  г, количества вещества, испаряемого за один импульс, слабую зависимость процесса испарения от физико-химических свойств, возможность осуществлять анализ без какой-либо специальной химической или механической обработки образцов, применимость метода к широкому классу веществ. Отдельно следует отметить возможность проводить лазерный спектральный анализ образцов послойно с шагом до 0.05 мкм, а размер анализируемой поверхности образца может составлять величину от 10 мкм.

Для реализации возможности точно определить на поверхности образца зоны для исследования и обеспечения проведения лазерного спектрального анализа образцов послойно с шагом до 0.05 мкм необходимо обеспечить визуальное наблюдение. Для этих целей предусмотрена оптико-механическая схема микроскопа. Визуальный канал, состоящий из поворотных зеркал, объективов и Web-камеры, служит для выбора точного местоположения воздействия лазерного луча на образец и визуализации результатов лазерного воздействия. Канал наблюдения

дает увеличенное в 3.5 раза изображение поверхности образца на монитор персонального компьютера. Поле зрения на мониторе персонального компьютера соответствует исследуемой области размером  $1.0 \times 1.2$  мм, разрешение при этом составляет не менее 30 мкм. В камере образцов находится предметный столик с держателями, позволяющими фиксировать образцы в определенном положении. Программное обеспечение лазерного спектрометра позволяет перемещать предметный столик с закрепленным образцом вдоль осей X (влево-вправо) и Z (вверх-вниз). Анализируя изображения, получаемые с помощью Web-камер, можно точно задавать положение точки воздействия лазерного излучения на образец.

При разработке оптической системы вместо рефрактивных объективов использованы зеркальные (внеосевые параболюиды). Это обеспечило ахроматичность всей системы фокусировки лазерного излучения на объекте, а также системы светосбора и ввода в оптоволоконный вход полихроматоров излучения плазмы. Важность устранения хроматической аберрации вызвана необходимостью соответствия относительных интенсивностей различных спектральных линий в излучении плазмы.

Для регистрации спектров плазмы используются спектрометры с регистрацией на ПЗС-линейке на основе полихроматора SDH-1 (ЗАО «СОЛАР Лазерные Системы»): спектральный диапазон 190-800 нм, разрешение 0.1 нм при ширине одновременно регистрируемого спектрального интервала не менее 130 нм).

Разработано специальное программное обеспечение (ПО), которое управляет всеми узлами ЛАЭМС и осуществляет основные функции предварительной обработки, анализа и отображения спектральных данных. Среди основных достоинств ПО ЛАЭМС следует отметить встроенную базу данных спектральных линий, на основании которой могут быть созданы методики качественного и количественно-

го элементного анализа образцов с количеством определяемых химических элементов до 50. А также возможность независимой программной установки энергии импульсов двухимпульсного лазера (от 0 до 100 мДж).

Новый спектрометр разрабатывался с учетом потребностей аналитической аппаратуры в медицине и биотехнологиях. Он может использоваться для определения состава элементов в биологических жидкостях (кровь, плазма крови, сыворотка и др.) и тканях [5]. Интенсивные характеристические линии ряда макроэлементов (марганец, углерод и др.) и микроэлементов (марганец, селен, кобальт, цинк и др.) расположены в ультрафиолетовой области спектра. Это обстоятельство учтено при разработке оптической системы спектрометра, который позволяет регистрировать эмиссионные спектры в диапазоне 190-800 нм.

### Заключение

Разработана схема и создан образец лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра для исследований в области атомной спектроскопии. Использование двухимпульсного лазера с полупроводниковой накачкой вместо накачки импульсными лампами позволяет существенно увеличить ресурс системы и повысить стабильность выходных характеристик. Благодаря этому новый спектрометр становится доступным не только для научных задач, но и для использования в учебных практикумах. Другое принципиальное схемное решение лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра — использование зеркальных объективов (внеосевых параболаид) вместо рефрактивных. Это обеспечивает ахроматичность системы фокусировки лазерного излучения на объекте и системы светосбора и ввода излучения плазмы в оптоволоконный вход спектрометров. Технические параметры разработанного спектрометра соответствуют характеристикам современных мировых

установок для лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии с двухимпульсным возбуждением.

### Библиографические ссылки

1. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press; 2006. 620 p.
2. Grifoni E., Legnaioli S., Lezzerini M., Lorenzetti G., Pagnotta S., Palleschi V. Extracting Time-Resolved Information from Time-Integrated Laser-Induced Breakdown Spectra. *Journal of Spectroscopy* 2014; 2014: 1-5.
3. Voropay E.S., Ermalitskaia K.F., Ermalitskii F.A. Kinetics of alloy emission spectra with double-pulse laser ablation. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 86(2): 294-299.
4. Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. Исследования процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения двоекных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. *Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика*. 2017; (1): 34-42.
5. Патапович М.П., Пашковская И.Д., Нечипуренко Н.И., Булойчик Ж.И., Зажогин А.П. Интегральная и ретроспективная оценка содержания макро- и микроэлементов в образцах волос методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии. *Вестник БГУ. Серия 1*. 2015; (3): 14-20.

### References

1. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press; 2006. 620 p.
2. Grifoni E., Legnaioli S., Lezzerini M., Lorenzetti G., Pagnotta S., Palleschi V. Extracting Time-Resolved Information from Time-Integrated Laser-Induced Breakdown Spectra. *Journal of Spectroscopy* 2014; 2014: 1-5.
3. Voropay E.S., Ermalitskaia K.F., Ermalitskii F.A. Kinetics of alloy emission spectra with double-pulse laser ablation. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 86(2): 294-299.
4. Bazzal Kh., Fadaeian A.R., Zajogin A.P. Investigation into the formation processes of aluminium nitride in the plasma depending on the incidence angle of double laser pulses onto the target of d16t aluminium alloy in the air. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017; (1): 34-42. (In Russian).
5. Patapovich M.P., Pashkovskaya I.D., Nechipurenko N.I., Buloychik Zh.I., Zazhugin A.P. Integral and retrospective evaluation of the contents of macro- and microelements in hair samples by atomic emission multichannel spectrometry. *Vestnik BGU. Seriya 1*. 2015; (3): 14-20. (In Russian).

## ПРИНЦИП ОДНОРОДНОГО ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Д.А. Комарова, А.С. Сохацкий, А.И. Крылов, Н.В. Курyleв, С.А. Митрофанов  
*Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская обл., Россия,  
dianakomarova@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, krylov@jinr.ru,  
nkurylev@inbox.ru, mitrofanov@jinr.ru*

Разработан принцип однородного ионного легирования образцов материалов для структурных исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В основе метода лежит идея равномерного сканирования зоной остановки ионов по глубине в веществе мишени. Для этого были рассмотрены возможные способы получения однородного распределения концентрации легированной ионной примеси в образцах материалов. Была разработана и изготовлена конструкция мишенного узла, в которой предполагается облучать поворотную мишень, приводящуюся в движение с помощью шагового двигателя, скорость вращения которой может изменяться по заданной функциональной зависимости от угла поворота. На основе теоретических расчетов написано программное обеспечение управления механизмом движения мишени и системой измерения ионного пучка. Основным результатом работы программы – построение распределения концентрации имплантированной примеси по глубине в режиме реального времени с учетом измерений ионного тока пучка.

**Ключевые слова:** однородное ионное легирование; ионная имплантация; поворотная мишень; ПЭМ; просвечивающая электронная микроскопия; атомы инертных газов; реакторные материалы.

## THE PRINCIPLE OF UNIFORM ION DOPING OF MATERIAL SAMPLES FOR STRUCTURE RESEARCHES

D.A. Komarova, A.S. Sohatsky, A.I. Krylov, N.V. Kurylev, S.A. Mitrofanov  
*Joint Institute for Nuclear Research,  
6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia,  
dianakomarova@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, krylov@jinr.ru,  
nkurylev@inbox.ru, mitrofanov@jinr.ru*

The principle of uniform ion doping of materials samples for structure researches by transmission electron microscopy (TEM) was developed. At the heart of the method, there is an idea of uniform scanning of ions zone stopping across the depth in a target material. For it, the possible ways of getting of uniform concentration distribution of implanted ion impurity were considered in materials samples. A target node construction was developed and created, in which it supposes to irradiate a rotating target, which is moved by a stepper motor. The target rotation velocity can change according with given function dependence versus a rotation angle. Based on theoretical calculations we developed the software for target motion control and ion beam measuring system. The main result of the program work is building of ion doping profile in real time considering measurements of ion beam current.

**Keywords:** uniform ion doping; ion implantation; rotating target; TEM; transmission electron microscopy; noble gases atoms; reactor materials.

### Введение

Как известно, топливные и конструкционные материалы активной зоны ядерных реакторов в течение эксплуатации подвергаются облучению нейтронами с большим флюенсом [1]. Высокоэнергетические нейтроны, попадая в вещество, вызывают образование в результате ядерных реакций примесных атомов. В основном продуктами ядерных реакций являются инертные

газы (ИГ), например, изотопы Kr, Xe (осколки деления, накапливаются в материалах ядерного топлива) и He (продукт ( $n, \alpha$ )-реакций, накапливается в металлических конструкциях активной зоны ядерного реактора) [2]. Основное свойство данных примесей – нерастворимость в большинстве твердых материалов [3]. Такие атомы не могут существовать в материале

в виде примеси внедрения, и стремятся к сегрегации на дефектах структуры. Это приводит к ускоренной деградации механических свойств материалов активной зоны ядерного реактора [1, 4], а также ограничивает степень выгорания топлива из-за угрозы потери работоспособности конструкций. Поэтому очень важно изучать структурные особенности реакторных материалов, легированных инертными атомами, как основной аспект их радиационной стойкости.

По причине нерастворимости атомов инертных газов, единственными способами легирования ими образцов реакторных материалов в исследовательских целях являются облучение образцов в исследовательском ядерном реакторе и ионная имплантация с помощью ускорителей заряженных частиц [4]. Ионная имплантация организационно намного проще и дешевле облучения в ядерном реакторе и занимает на порядки меньше времени. Кроме того, ионное облучение соответствующими частицами позволяет имитировать радиационное повреждение материалов, вызываемое как осколками деления, так и  $\alpha$ -частицами [1]. Однако, основная проблема ионного облучения – получение требуемой концентрации легирующей примеси в объеме исследуемого образца.

В качестве экспериментального метода для структурных исследований материалов обычно используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [3, 5-7]. В типичном электронном микроскопе для получения информации о структуре материала используется пучок электронов с энергией 200 кэВ [7], проходящий сквозь тонкий образец. Это позволяет непосредственно наблюдать структуру материалов с высоким пространственным разрешением, но накладывает ограничение на толщину исследуемых образцов. Так, объекты для ПЭМ должны представлять собой специально приготовленные тонкие фольги, толщиной до 100 мкм [6], вырезаемые из нужного места в предназначенном для исследования материале. Применительно к

задачам радиационного материаловедения под «нужным местом» здесь следует понимать область образца, подверженную радиационному воздействию, например, область ионного легирования материала примесью.

Однако главная проблема при проведении таких экспериментов заключается в том, что при обычной схеме перпендикулярного облучения образцов ионным пучком определенной энергии на ускорителе основная часть имплантированной примеси располагается на глубине, близкой к значению среднего проективного пробега ионов [4] для данной энергии (рис. 1).

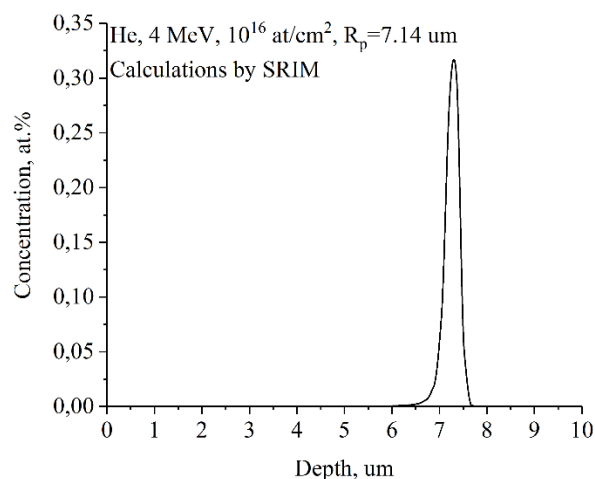


Рис.1. Пример распределения по глубине имплантированной примеси гелия в железе

Fig.1. An example of implanted helium impurity distribution across the depth in iron

Здесь ширина получаемой области легирования мала и не превышает долей мкм, при этом концентрация примеси в ней распределена по глубине немонотонным образом, близким по форме к функции Гаусса. Это крайне неудобно для микроскопических структурных исследований и, обычно, приводит к малоинформативным результатам.

Ситуацию можно исправить, если разработать способ равномерного сканирования зоной остановки ионов по глубине в веществе мишени и, тем самым, получить равномерное распределение легированной примеси по глубине в образце. Данная задача и является целью данной работы.

## Результаты и их обсуждение

Для того чтобы заставить зону останки ионов двигаться к поверхности, нужно непрерывно уменьшать энергию ионов. Проще всего это сделать, облучая образец через поглощающий фильтр переменной толщины – дегрейдер (рис. 2).

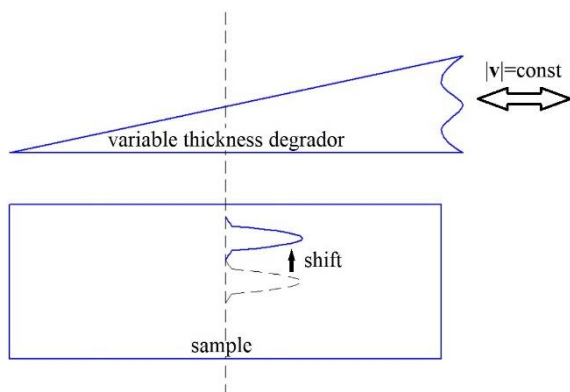


Рис.2. Схематическое изображение дегрейдера переменной толщины, движущегося в горизонтальной плоскости параллельно поверхности плоского образца. Схематически показано смещение распределения концентрации ионной примеси к поверхности образца

Fig.2. Schematic of degrader with variable thickness moving in horizontal plane parallel to plate sample surface. An ion impurity concentration distribution shift to the sample surface is shown schematically

В качестве такого дегрейдера рассматривалась тонкая алюминиевая фольга, изогнутая по параболе и движущаяся в обе стороны поступательно (как показано на рис. 2).

Через данную фольгу проходят ионы с начальной энергией  $E_0$ , теряя в фольге часть своей энергии, значение которой зависит от расстояния  $\Delta y$ , которое прошел ион в изогнутой фольге. Значения остаточной энергии, также, как и расчетные профили концентрации, можно получить, зная значения  $\Delta y$ , с помощью расчетов в программе SRIM (рис. 3).

Характерной чертой данного метода является то, что равномерное распределение образовывается у самой поверхности образца.

Из-за потребности минимизировать роль поверхности в структурных исследованиях, для того чтобы при подготовке образцов к ПЭМ исследованиям максималь-

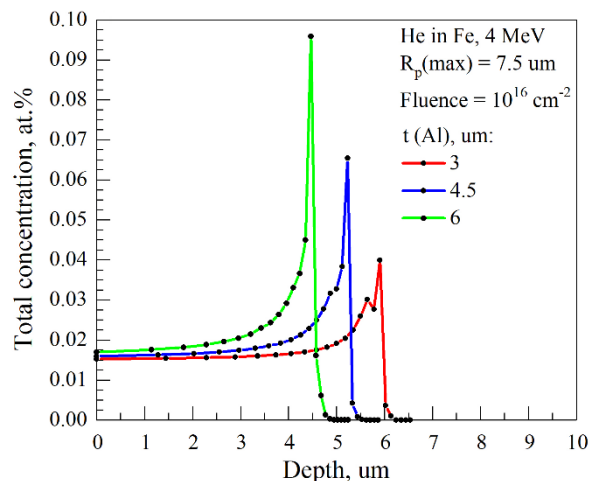


Рис. 3. Результаты расчета однородного распределения легированной ионной примеси при использовании изогнутой фольги по параболе в качестве дегрейдера. Начальная энергия ионов He принималась 3 МэВ

Fig. 3. Calculation results of uniform ion impurity distribution with usage of bounded foil as a degrader. Initial He-ion energy is equal 3 MeV

но сохранить всю внедренную ионную примесь в объеме образца, а также ввиду определенных технических сложностей с применением тонких алюминиевых фольг было решено отказаться от данного метода.

В качестве еще одного способа непрерывного уменьшения начальной энергии ионов может служить облучение непрерывно наклоняемого плоского образца, где роль дегрейдера играет толщина самого образца.

Здесь результирующий профиль легирования ( $P$ ) будет математически представлять собой свертку функции мгновенного нормированного распределения внедряемых частиц ( $p$ ) для данного значения угла поворота ( $\alpha$ ) с функцией экспозиции ( $E$ ), учитывающей плотность потока частиц ( $F$ ), изменение площади засветки мишени из-за ее наклона и мгновенную угловую скорость вращения ( $\omega$ ):

$$P = p * E = \int_{\alpha_{min}}^{\alpha_{max}} P(x + y(\alpha)) \cdot E(\alpha) d\alpha$$

$$E(\alpha) = \frac{F \cdot \cos \alpha}{\omega(\alpha)}$$

Расчеты показали, что идеальный желаемый результат теоретически достигается,



когда угловая скорость изменяется по закону  $\omega \sim \cot \alpha$  (рис. 4).

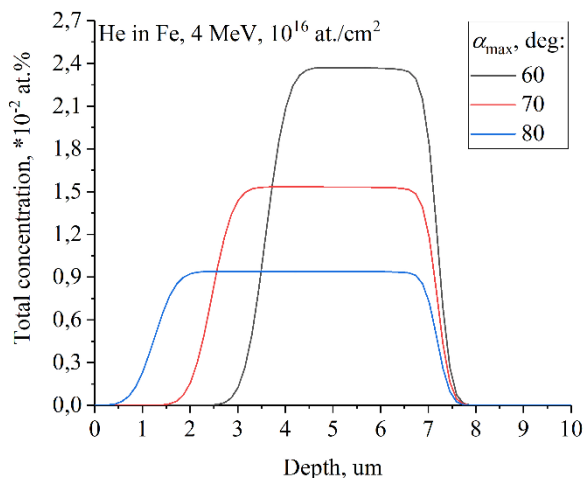


Рис. 4. Результаты расчета однородного распределения легированной ионной примеси при использовании вращения мишени по закону  $\omega \sim \cot \alpha$   
Fig. 4. Calculation results of uniform ion impurity distribution with usage of target rotation according to  $\omega \sim \cot \alpha$

На основании проделанных расчетов был сконструирован мишенный узел, в котором поворотная мишень приводится в движение при помощи шагового двигателя. Для управления шаговым двигателем и системой измерения ионного пучка была написана программа в среде разработки LabView, в которой вместо изменения угловой скорости шагового двигателя меняется время простоя мишени в определенном угловом положении  $dt \sim \tan \alpha$ .

На рис. 5 показаны распределения легированной ионной примеси, получаемые при качании мишени если ток ионного пучка принять постоянным в течение всего времени движения поворотной мишени (тестовое движение).

Так как при работе шагового двигателя возникает ряд временных задержек, обусловленных скоростью передачи данных через СОМ-порт, минимальным временем выполнения программой одной операции и т.п., то возникает ситуация, когда теоретическое время простоя мишени в определенном положении должно быть меньше, чем реальное затраченное время. Фактическое движение мишени начинает запаздывать по сравнению с теоретическим, что

приводит к расхождению между получаемым распределением ионной легированной примеси при реальном движении мишени с теоретически рассчитанным (видно из сравнения красной кривой на рис. 4 с кривыми на рис. 5).

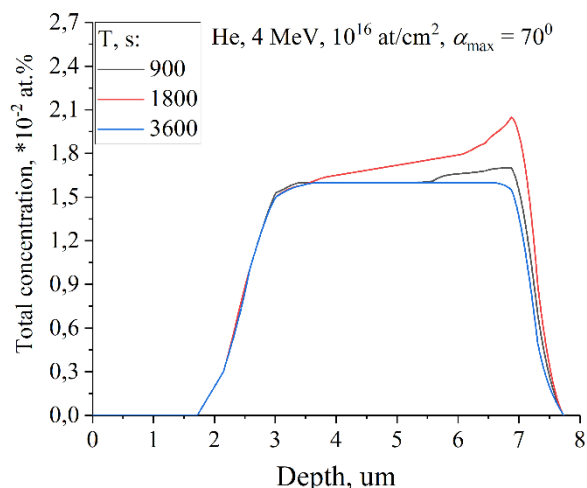


Рис. 5. Однородные распределения легированной ионной примеси с учетом реального движения мишени:  $T$  – период качания в пределах от  $-\alpha_{\max}$  до  $+\alpha_{\max}$  градусов

Fig. 5. Uniform ion impurity distribution getting by real target rotation by stepper motor.  $T$  is the oscillation period within the range from  $-\alpha_{\max}$  to  $+\alpha_{\max}$  degrees

Ситуацию можно исправить, если принять период одного качания мишени (движение от  $-\alpha_{\max}$  до  $+\alpha_{\max}$  и обратно) достаточно большим (1800 с и более). При  $T=3600$  с получаемое распределение концентрации практически совпадает с теоретически рассчитанным.

## Закключение

Разработан принцип однородного ионного легирования образцов материалов для последующих структурных исследований с помощью ПЭМ. В основе метода лежит идея равномерного сканирования зоной остановки ионов по глубине в веществе мишени. Разработана и изготовлена конструкция мишенного узла, в которой облучается поворотная мишень, приводимая в движение шаговым мотором. На основании теоретических расчетов написана программа управления движением мишени по заданной функциональной зависимости от угла поворота. Результатом эксперимента

с использованием программы является построение в реальном времени профиля ионного легирования по данным измерения ионного пучка. В дальнейшем планируются эксперименты с использованием пучков ионов He (4 МэВ, ЭГ-5, ЛНФ, ОИЯИ) и ионов Хе (167 МэВ, ИЦ-100, ЛЯР, ОИЯИ).

### Библиографические ссылки

1. Ибрагимов Ш.Ш. Радиационные нарушения в металлах и сплавах. В кн.: Ибрагимов Ш.Ш., редактор. Материалы Всесоюзного совещания «Радиационные дефекты в металлических кристаллах». (14-16 июня 1977 года), г. Алма-Ата. Алма-Ата: Издательство «Наука» Казахской ССР; 1978. С. 3-30.
2. Колпаков Г.Н., Селиваникова О.В. Конструкции твэлов, каналов и активных зон энергетических реакторов: учебное пособие. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. 118 с.
3. Taylor C.A., Sugar J.D., Robinson D.B., Bartelt N.C., Sills R.B., Hattar K. Using in situ TEM helium implantation and annealing to study cavity nucleation and growth. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 2020; (72): 2032-2041.
4. Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. Москва: Энергоатомиздат; 1988. 224 с.
5. Evans J.H., Van Veen A., Caspers L.M. The application of TEM to the study of helium cluster nucleation and growth in molybdenum at 300 K. *Radiation Effects* 1983; 78(1-4): 105-120.
6. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва: Мир, 1968. 576 с.
7. Williams D.B., Barry Carter C. Transmission Electron Microscopy. Boston: Springer US; 2009. 775 p.

### References

1. Ibragimov Sh.Sh. Radiatsionnye narusheniya v metallakh i splavakh. [Radiation disturbances in metals and alloys]. V kn.: Ibragimov Sh.Sh., redaktor. Materialy Vsesoyuznogo soveshchaniya «Radiatsionnye defekty v metallicheskih kristallakh». (14-16 iyunya 1977 goda), g. Alma-Ata. Alma-Ata: Izdatel'stvo «Nauka» Kazakhskoy SSR; 1978. S. 3-30. (In Russian)
2. Kolpakov G.N., Selivanikova O.V. Konstruktsii tvelov, kanalov i aktivnykh zon energeticheskikh reaktorov. [Design of fuel elements, channels and active cores of power reactors]. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2009. 118 p. (In Russian)
3. Taylor C.A., Sugar J.D., Robinson D.B., Bartelt N.C., Sills R.B., Hattar K. Using in situ TEM helium implantation and annealing to study cavity nucleation and growth. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 2020; (72): 2032-2041.
4. Zaluzhnyy A.G., Sokurskiy Yu.N., Tebus V.N. Geliy v reaktornykh materialakh. Moscow: Energoatomizdat; 1988. 224 s.
5. Evans J.H., Van Veen A., Caspers L.M. The application of TEM to the study of helium cluster nucleation and growth in molybdenum at 300 K. *Radiation Effects* 1983; 78(1-4): 105-120.
6. Khirsh P., Khovi A., Nikolson R., Peshli D., Uelan M. Elektronnaya mikroskopiya tonkikh kristallov. [Electron microscopy of thin crystals]. Moscow: Mir, 1968. 576 p. (In Russian)
7. Williams D.B., Barry Carter C. Transmission Electron Microscopy. Boston: Springer US; 2009. 775 p.

## ВЛИЯНИЕ ПРОНИКАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БИПОЛЯРНОГО ТРАНЗИСТОРА С ИЗОЛИРОВАННЫМ ЗАТВОРОМ

И.Ю. Ловшенко, Ю.П. Снитовский, В.Р. Стемпицкий  
*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, lovshenko@bsuir.by*

Представлены результаты моделирования эксплуатационных характеристик приборных структур биполярного транзистора с изолированным затвором (БТИЗ), сформированного в стандартном кремнии и по технологии «Кремний на изоляторе» (КНИ), с учетом воздействия потоков электронов с энергией  $E_E = 4$  МэВ, нейтронов с энергией  $E_N = 1.5$  МэВ и протонов с энергией  $E_P = 2$  МэВ. Рассмотрены особенности функционирования различных конструктивных решений БТИЗ. Определены зависимости отклонения основных параметров БТИЗ (пороговое напряжение, максимальный ток коллектора, время включения и выключения) от величины флюенса электронов, нейтронов и протонов.

**Ключевые слова:** биполярный транзистор с изолированным затвором; технология изготовления; статические и динамические характеристики; проникающее излучение; радиационная стойкость.

## INFLUENCE OF PENETRATING RADIATION ON THE CHARACTERISTICS OF A IN-SULATED GATE BIPOLAR TRANSISTOR

I.Yu. Lovshenko, Yu.P. Snitovsky, V.R. Stempitsky  
*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, lovshenko@bsuir.by*

The results of the operational characteristics of the insulated gate bipolar transistor (IGBT) device structures simulation formed using standard silicon and using the Silicon on Insulator (SOI) technology, taking into account the effect of electron fluxes with an energy of  $E_E = 4$  MeV, neutrons with energy  $E_N = 1.5$  MeV and protons with energy  $E_P = 2$  MeV was presented. The features of the functioning of various design solutions of the IGBT are considered. Dependences of the deviation of the main parameters of the IGBT (threshold voltage, maximum collector current, turn-on and turn-off times) on the fluence of electrons, neutrons and protons have been determined.

**Keywords:** insulated gate bipolar transistor; manufacturing technology; static and dynamic characteristics; penetrating radiation; radiation hardness.

### Введение

Среди современных приборов силовой электроники доминирующее положение занимают два типа приборов: мощные полевые транзисторы и биполярные транзисторы с изолированным затвором (БТИЗ, англ. Isolated Gate Bipolar Transistor, IGBT), а также различные интегрированные структуры на их основе. БТИЗ благодаря наличию уникальных для данного класса приборов функциональных характеристик, которые сочетают положительные свойства мощных полевых и биполярных транзисторов, стал в последнее десятилетие широко используемым силовым устройством. БТИЗ представляет со-

бой повторяющийся массив ячеек, расположенных в соответствии с топологическим макетом, обеспечивающим большое соотношение сторон канала.

Требования создания новых перспективных конструктивных решений мощных полупроводниковых приборов стимулируют исследования и внедрения новых конструкций, технологических процессов изготовления и материалов структурных элементов. Совершенствование структур БТИЗ направлено на повышение их быстродействия, предельных коммутируемых токов и напряжений. При применении в качестве элементной базы современных объектов космической и ядерной

техники БТИЗ подвергается воздействию ионизирующих излучений, основными из которых является гамма-излучение ( $\gamma$ ), нейтронное ( $n$ ), электронное ( $e$ ), протонное ( $p$ ) [1].

При воздействии потока частиц на приборные структуры микроэлектроники возможны два основных механизма: ионизация и повреждения, вызванные в результате упругого рассеяния первичных частиц, а также фрагментов, образующихся в ядерных реакциях (неупругое рассеяние) падающих протонов или нейтронов на ядрах мишени (эффекты смещений). Ионизация в данной работе не рассматривается. Нейтроны, протоны, альфа-частицы, тяжелые ионы и фотоны очень высоких энергий вызывают эффекты смещений: изменяется расположение атомов в кристаллической решетке и увеличивается количество центров рекомбинации (дефектов), уменьшая концентрацию свободных носителей заряда и ухудшая эксплуатационные характеристики приборных структур. Наиболее чувствительными к эффектам смещений параметрами объемного материала являются время жизни и диффузионная длина неосновных носителей заряда, подвижность и концентрация носителей заряда [2]. Величина проявления эффектов смещений зависит от типа излучения частиц, общей дозы, потока и энергии излучения, температуры окружающей среды, рабочего напряжения, фактического состояния устройства в момент облучения и т.д.

Таким образом, в работе представлены результаты оценки процессов деградации электрических характеристик приборных структур БТИЗ под влиянием потока электронов, нейтронов и протонов посредством компьютерного моделирования.

### Исследуемые структуры

В качестве исследуемых структур выбраны две традиционно изготавливаемые конструкции БТИЗ – стандартная NPT на объемном кремнии [3] (далее структу-

ра 1), с вертикальным канавочным затвором (структура 2), а также горизонтальная конструкция, сформированного на КНИ-подложке (структура 3).

Ранее, в рамках исследований, описанных в [4-6] посредством компьютерного моделирования, выполнен анализ и оптимизация статических и динамических характеристик структуры 1 (рис. 1а) в зависимости от технологических параметров ее формирования. Толщина эпитаксиального слоя составила 141 мкм, а толщина  $p^+$ -коллекторного слоя – 17 мкм.

На рис. 1б представлена структура 2, практически полностью вытеснившая стандартную структуру затвора – это БТИЗ с вертикальным расположением канала в  $p$ -области (англ. Trench-IGBT). К недостаткам можно отнести наличие высокой емкости затвора, что сказывается на быстродействии.

Представленная на рис. 1в структура БТИЗ на КНИ разработана на основе анализа конструктивных решений, описанных в [7-9]. База транзистора представляет собой пленку кремния, расположенную на изоляционном материале. Большая плотность тока в БТИЗ структурах достигается с помощью сформированного  $n$ -кармана истока, увеличивающего ток базы биполярного транзистора в БТИЗ. Затворы могут управлять каналами МОП-транзисторов. Вертикальные размеры  $n$ -дрейфовой области увеличены для повышения плотности тока без роста величины падения.

### Результаты и их обсуждение

В [10] показано, что существует комбинация значений флюенса и энергии частиц при котором воздействие оказывается равным. Предположено, что флюенс электронов  $F_E$  с энергией  $E_E = 4$  МэВ вызовет в приборной структуре такие же дефекты смещения, как флюенс нейтронов  $F_N = 0.302 \cdot F_E$  с энергией  $E_N = 1.5$  МэВ или флюенс  $F_P = 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot F_E$  с энергией  $E_P = 2.0$  МэВ.

В предыдущей работе [11] выполнена

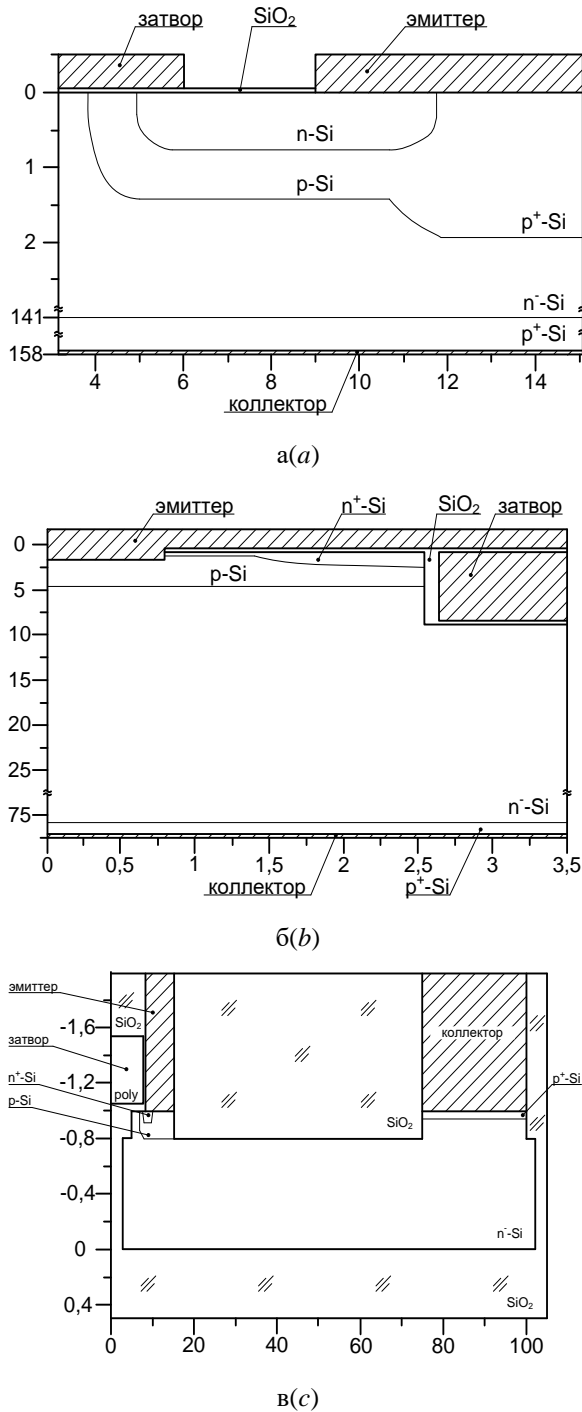


Рис. 1. NPT БТИЗ на объемном кремнии (а), канавочного БТИЗ (б), горизонтального однозатворного БТИЗ, сформированного по технологии «кремний на изоляторе» (в)  
Fig. 1. NPT IGBT on bulk silicon (a), trench IGBT (b), horizontal one-gate IGBT, formed by the "silicon on insulator" technology (c)

проверка данного утверждения для  $p$ -канального полевого транзистора с управляющим  $p$ - $n$ -переходом при воздействии флюенса электронов  $F_E = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с энергией  $E_E = 4 \text{ МэВ}$ , флюенса нейтронов

$F_N = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с энергией  $E_N = 1.5 \text{ МэВ}$  и флюенса протонов  $F_P = 6.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  с энергией  $E_P = 2 \text{ МэВ}$ .

Моделирование технологического маршрута формирования и электрических характеристик приборных структур выполнялось с использованием программного комплекса компании Silvaco.

Проведено моделирование воздействия потока электронов и нейтронов на эксплуатационные характеристики приборных структур. Результат отклонения эксплуатационных характеристик от состояния устройства без воздействия (принято за единицу) для структуры 3 при изменении величины флюенса электронов с энергией  $E_E = 4 \text{ МэВ}$  и нейтронов с энергией  $E_N = 1.5 \text{ МэВ}$  при температуре  $T = 303 \text{ К}$  представлены на рис. 2.

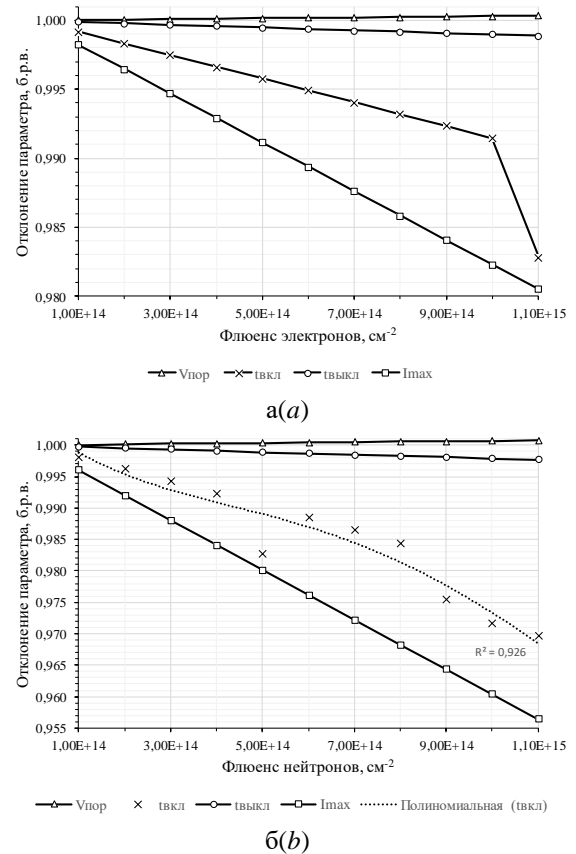


Рис. 2. Зависимости отклонения параметров структуры 3 от величины флюенса электронов (а) и нейтронов (б)  
Fig. 2. Deviation of the parameters of structure 3 with a change in the fluence of electrons (a) and neutrons (b)

Показано, что увеличение флюенса

приводит к незначительному повышению величины порогового напряжения (не более чем на 0.03 % и 0.07 % для потока электронов и нейтронов соответственно), снижению величины тока стока (на 2.9 % и 4.4 %) и времени выключения (на 0.11 % и 0.23 %). Стоит отметить нелинейность зависимости времени включения (пунктирная линия на рис. 2б), которая объясняется методикой его определения (разность между  $0.9 \cdot I_{\text{Кmax}}$  и  $0.1 \cdot I_{\text{Кmax}}$ ).

На рис. 3 представлены зависимости отклонения эксплуатационных характеристик для структуры 1 при изменении величины флюенса протонов с энергией  $E_p = 2$  МэВ при температуре  $T = 303$  К.

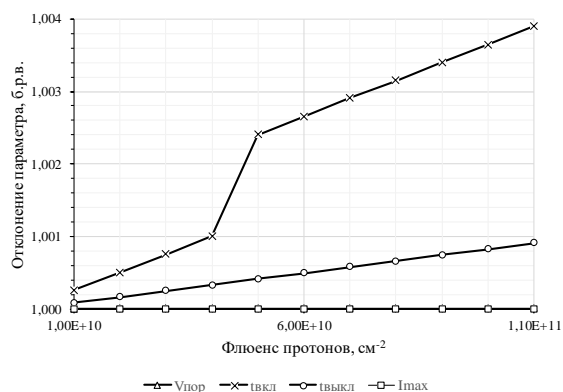


Рис. 3. Зависимости отклонения параметров структуры 1 от величины флюенса протонов  
Fig. 3. Deviation of the parameters of structure 1 with a change in the proton fluence

Показано, что для структуры 1 поток протонов с энергией  $E_p = 2$  МэВ практически не оказывает влияние на величины порогового напряжения и максимального тока коллектора. При этом изменяются динамические характеристики устройства: время включения увеличивается на 0.39 %, время выключения – на 0.09 %.

На рис. 4 представлена зависимость отклонения величины порогового напряжения и максимального тока коллектора приборных структур 1-3 от значения флюенса электронов.

Установлено, что структура 1, для которой поток электронов оказывает наибольшее влияние на величину порогового напряжения (изменяется на 0.25 %), имеет слабую зависимость максимального

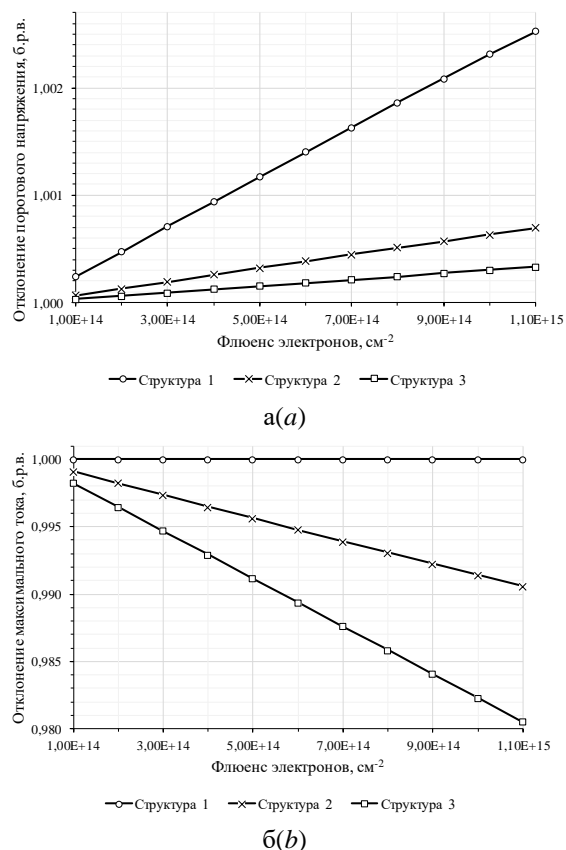


Рис. 4. Зависимость отклонения величины порогового напряжения (а) и максимального тока коллектора (б) приборных структур 1-3 от значения флюенса электронов с энергией  $E_E = 4$  МэВ  
Fig. 4. Deviation of the threshold voltage (a) and the maximum collector current (b) of device structures 1-3 with a change in the value of the fluence of electrons with energy  $E_E = 4$  MeV

тока стока от флюенса электронов ( $\approx 1$ ).

## Заключение

Посредством компьютерного моделирования установлено отклонение эксплуатационных характеристик стандартной конструкции БТИЗ на объемном кремнии, БТИЗ с вертикальным канавочным затвором и горизонтальной конструкции БТИЗ, сформированного на КНИ-подложке. Параметрами, наиболее подверженным изменениям, являются величина максимального тока коллектора (до 4.4 % для структуры 2 и потока нейтронов) и время включения (до 9.1 % для структуры 2 и потока нейтронов).

В отличие от ранее проведенных исследований наблюдается разный отклик на воздействие потока электронов



$F_E = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с энергией  $E_E = 4 \text{ МэВ}$ ,  
флюенса нейтронов  $F_N = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с  
энергией  $E_N = 1.5 \text{ МэВ}$  и флюенса прото-  
нов  $F_P = 6.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  с энергией  
 $E_P = 2 \text{ МэВ}$ .

### Благодарность

Исследования выполняются при фи-  
нансовой поддержке и в рамках решения  
задач государственной программы науч-  
ных исследований «Фотоника и электро-  
ника для инноваций» (задание 3.04).

### Библиографические ссылки

1. Кулаков В.М., Ладыгин Е.А., Шаховцов В.И. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. Москва: Сов. Радио; 1980. 224 с.
2. Allam E.E., Inguibert C., Meulenberg A., Jorio A., Zorkani I. Gamma non-ionizing energy loss: Comparison with the damage factor in silicon devices. *Journal of Applied Physics* 2018; 123 (095703): 1-5.
3. Khanna V.K. The Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT). Theory and Design. New Jersey: IEEE Press-Wiley Interscience; 2003. 627 p.
4. Ловшенко И.Ю., Стемпицкий В.Р., Турцевич А.С., Шелибак И. Проектирование IGBT-прибора высокого быстродействия. *Доклады БГУИР* 2013; (4): 10-15.
5. Ловшенко И.Ю., Стемпицкий В.Р., Турцевич А.С., Шелибак И. Комплементарная методология формирования IGBT структуры с высоким напряжением пробоя. *Электроника-Инфо* 2013; (3): 23-26.
6. Artamonov A.M., Nelayev V.V., Shelibak I.M. Technology design of IGBT. In Proc. XI Int. Conf. on the Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (23-25 February 2011), Polyana-Svalyava. Lviv: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2011. P. 8-9.
7. Kawahara H., Hower P.L. Lateral insulated gate bipolar transistor. US Patent US 2010/0032713 A1.
8. Taki M., Kawakami M., Hayakawa K. Lateral SOI semiconducting devices and manufacturing method thereof. US Patent 7,943,957 B2.
9. Nakagawa A., Yasuhara N. High breakdown voltage semiconductor device. US Patent 5,241,210.
10. Dvornikov O.V., Tchekhovski V.A., Diatlov V.L., Bogatyrev Yu.V., Lastovski S.B. Forecasting of bipolar integrated circuits hardness for various kinds of penetrating radiations. In 23rd Proc. Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (8-14 September 2013), Sevastopol. Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2013. P. 925-926.

11. Lovshenko I.Yu., Khanko V.T., Stempitsky V.R. Radiation influence on electrical characteristics of complementary junction field-effect transistors exploited at low temperatures. *J. Materials Physics and Mechanics* 2018; 39(1): 92-101.

### References

1. Kulakov V.M., Ladygin E.A., Shahovcov V.I. Dejstvie pronikajushhej radiacii na izdelija jel-ektronnoj tehniki [The effect of penetrating radiation on electronic devices]. Moscow: Sov. Radio; 1980. 224 p. (In Russian)
2. Allam E.E., Inguibert C., Meulenberg A., Jorio A., Zorkani I. Gamma non-ionizing energy loss: Comparison with the damage factor in silicon devices. *Journal of Applied Physics* 2018; 123 (095703): 1-5.
3. Khanna V.K. The Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT). Theory and Design. New Jersey: IEEE Press-Wiley Interscience; 2003. 627 p.
4. Lovshenko I.Yu., Stempitsky V.R., Turtsevich A.S., Shelibak I. Proektirovanie IGBT-pribora vy-sokogo bystrodejstvija. [Design of High-Speed IGBT Device]. *Doklady BGUIR*. 2013;(4): 10-15. (In Russian)
5. Lovshenko I.Yu., Stempitsky V.R., Turtsevich A.S., Shelibak I. Komplementarnaja metodologija formirovanija IGBT struktury s vysokim naprjazheniem proboja. [Complementary Methodology for Forming a High Breakdown Voltage IGBT Structure]. *Jelektronika-Info* 2013; (3): 23-26. (In Russ.)
6. Artamonov A.M., Nelayev V.V., Shelibak I.M. Technology design of IGBT. In Proc. XI Int. Conf. on the Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (23-25 February 2011), Polyana-Svalyava. Lviv: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2011. P. 8-9.
7. Kawahara H., Hower P.L. Lateral insulated gate bipolar transistor. US Patent US 2010/0032713 A1.
8. Taki M., Kawakami M., Hayakawa K. Lateral SOI semiconducting devices and manufacturing method thereof. US Patent 7,943,957 B2.
9. Nakagawa A., Yasuhara N. High breakdown voltage semiconductor device. US Patent 5,241,210.
10. Dvornikov O.V., Tchekhovski V.A., Diatlov V.L., Bogatyrev Yu.V., Lastovski S.B. Forecasting of bipolar integrated circuits hardness for various kinds of penetrating radiations. In 23rd Proc. Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (8-14 September 2013), Sevastopol. Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2013. P. 925-926.
11. Lovshenko I.Yu., Khanko V.T., Stempitsky V.R. Radiation influence on electrical characteristics of complementary junction field-effect transistors exploited at low temperatures. *J. Materials Physics and Mechanics* 2018; 39(1): 92-101.

## МЕТОДИКА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Zr/Nb МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А. Ломыгин, Р.С. Лаптев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, lomyginanton141@gmail.com, laptevrs@tpu.ru*

Мультислойные покрытия представляют огромный интерес в применении в различных областях техники, начиная от оптических покрытий, заканчивая защитными. Также, как и любые покрытия, мультислойные системы требуют контроля деградации материала при его использовании, и контроля качества формирования покрытий. Одним из методов, позволяющих разрешать ультратонкие слои и при этом иметь высокое глубинное разрешение, является оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (ОЭСТР). При работе с ОЭСТР существуют особенности, влияющие на результаты исследований. В данной работе показана разработка методики распыления мультислойных покрытий с целью учета неравномерности распыления, обусловленная наличием инструментальных и физических артефактов.

**Ключевые слова:** мультислойные покрытия; Zr/Nb; ОЭСТР; режим распыления.

## METHODOLOGY OF LAYER-BY-LAYER CHEMICAL ANALYSIS OF Zr/Nb MULTILAYER COATINGS BY GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

Anton Lomygin, Roman Laptev

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,  
roman.laptev@gmail.com, lomyginanton141@gmail.com*

Thin films and coatings are used in various fields of engineering, from microelectronics and optics to protective coatings against various influences. A number of interesting properties of multilayer systems are caused by the presence of an unusual structure, multiple interfaces, etc. Optimization of coating deposition processes and determination of coating failure mechanisms are based on investigations of the microstructure and elemental and chemical composition using electron microscopy, X-ray structure analysis and photoelectron spectroscopy. However, in this case, in addition to the technological problems associated with the deposition of a large number of layers, methodological problems also arise in depth profiling as a result of the physical and instrumental artifacts that accompany the ion sputtering of ultra-thin and thin multilayer coatings. Thin-film analysis by depth profiling methods is based on the erosion of surfaces as a result of bombardment by particles with different energies, with the substance being continuously removed as a function of bombardment time. One such method is glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES). Considering the high sputtering rates in GD-OES, the main advantage is the possibility to use a radiofrequency source in pulsed mode, thereby reducing the sputtering rate. The application of pulsed discharges allows reproducible measurements with improved detection limits and lower self-absorption, allowing the detection of less material present in thin layers. This study will use the GD-Profilер 2 glow discharge spectrometer. This paper demonstrates the development of a methodology for sputtering multilayer coatings in order to account for sputtering unevenness caused by the presence of instrumental and physical artifacts.

**Keywords:** multi-layer coatings; Zr/Nb; GD-OES; sputtering mode.

### Введение

Разработка методики распыления представляет из себя подбор основных параметров распыления: давление, мощности радиочастотного разряда (РЧ разряда), коэффициента заполнения и частоту. При распылении образуется кратер, форма которого является основополагающим кри-

терием оптимальной методики распыления. Форма кратера должна иметь плоское дно и вертикальные стенки, что позволяет достичь высокого разрешения по глубине и чувствительности [1, 2, 3, 4, 5].

### Результаты эксперимента

Значительно ухудшение данных пара-

метров возникает из-за «эффекта кратера (ЭК)». ЭК возникает в силу разного заряда ионов аргона и анода, при достижении края анода происходит отклонение ионов на угол порядка  $1-2^\circ$  за счет чего образуется градиент скорости распыления от центра кратера к его стенкам (рис. 1). Если около 75% дна кратера имеет постоянную скорость распыления, то у края кратера скорость может быть больше на 35%.

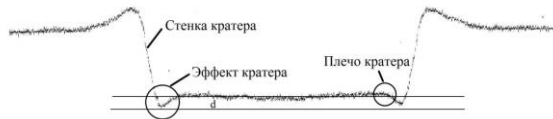


Рис. 1. Схематическое изображение эффекта кратера, высота  $d$  представляет собой разность между краем кратера и центром дна кратера

Fig. 1. Schematic representation of the crater effect, the height  $d$  is the difference between the crater edge and the center of the crater bottom

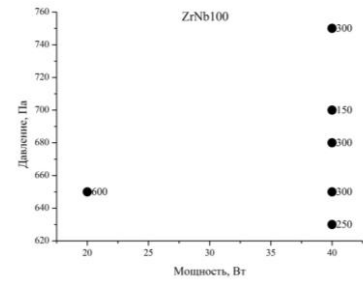
Первоначально подбирается режим распыления, при котором стенки кратера будут наиболее вертикальными, а дно кратера плоским.

Таблица 1. Подбор режимов распыления НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев

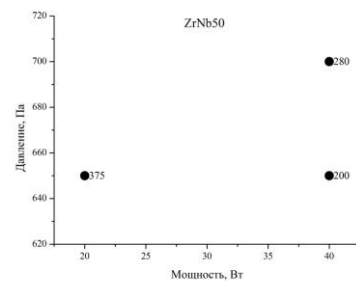
Table 1. Sputtering modes selection of NMS Zr/Nb with different thickness of individual layers

№	HMC Zr/Nb	Режим распыления
3	ZrNb 100	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %
5	ZrNb100	630 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5 %
7	ZrNb 100	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5%
10	ZrNb50	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5%
12	ZrNb 50	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %
13	ZrNb 50	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %
16	ZrNb25	650 Па, 40 Вт, 0,5 кГц, 12.5 %
18	ZrNb 25	650 Па, 20 Вт, 5 кГц, 25 %
19	ZrNb25	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %
21	ZrNb10	650 Па, 40 Вт, 1,5 кГц, 12.5 %
24	ZrNb 10	650 Па, 20 Вт, 0,4 кГц, 12.5 %
23	ZrNb 10	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %

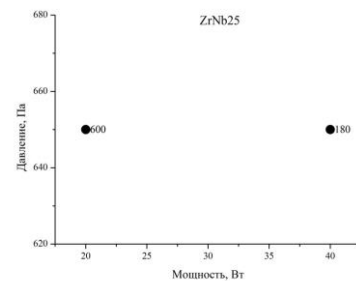
Для оптимизации полученных режимов распыления была проанализирована форма кратера и профили распределения элементов с построением карты давления от мощности (рис. 2) с указанием высоты  $d$ . Данный параметр характеризует степень деградации плоскости кратера от неравномерного распыления поверхности [1].



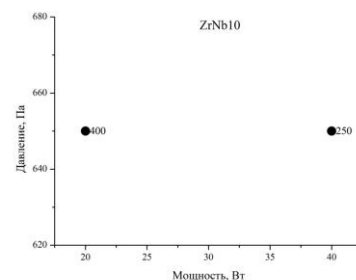
a(a)



б(b)



в(c)



г(d)

Рис. 1. Карта давление – мощность для НМС Zr/Nb на кремниевой подложке. Рядом с экспериментальным значением указан параметра  $d$  в нм.

Fig. 1. Pressure-power map for Zr/Nb NMS on silicon substrate. The  $d$  parameter in nm is shown next to the experimental value.

Согласно полученным картам давление – мощность, были выбраны следующие

режимы распыления: для НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 нм – режим № 7 с наименьшим значением параметра  $d = 150$  нм, для НМС Zr/Nb с толщинами чередующихся слоев 50, 25 и 10 нм – режим № 13 с наименьшим значением параметров  $d = 200, 180$  и  $250$  нм, соответственно. Далее оценивался параметр  $\delta W$ , который определяет ширину перехода границы раздела пленка/подложка и влияет на разрешения по глубине для данной переходной области [2]. Профиль распределения элементов по глубине для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм с указанием параметра  $\delta W$  представлен на рис. 3.

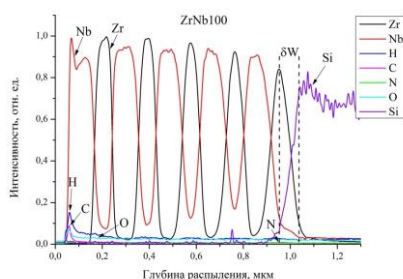


Рис. 3. Профили распределения элементов для НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 нм, параметры распыления и полученные кратеры указаны в таблице 1: № 7. Ширина перехода пленка/подложка равна  $\delta W = 90$  нм

Fig. 3. The distribution profiles of elements for NMS Zr/Nb with thickness of alternating layers 100 nm, sputtering parameters and obtained craters are shown in Table 1: No. 7. The width of the film/substrate transition is  $\delta W = 90$  nm

Анализ параметра  $\delta W$  показал, что при оптимальных параметрах распыления переход пленка/подложка становится более острым и четким, что свидетельствует о сохранение высокого разрешения по глубине.

При уменьшении толщины чередующихся слоев НМС Zr/Nb наблюдается увеличение значения параметра  $\delta W$ , за счет периодического изменения скорости распыления слоев Zr и Nb, что приводит к снижению разрешения по глубине. Далее анализировалась зависимость параметра  $\delta W$  от давления [3], результаты представлены на рис. 4 для НМС Zr/Nb с чередующимися слоями толщиной 100 и 50 нм.

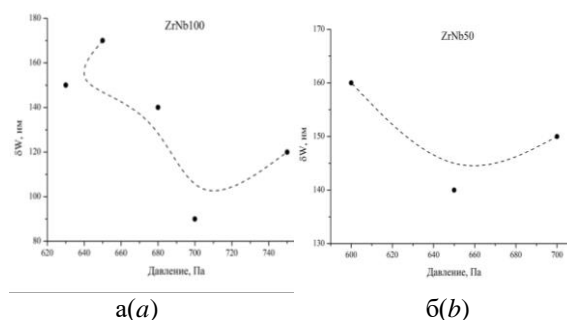


Рис. 4. Зависимость параметра  $\delta W$  на границе раздела пленка/подложка от давления при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 (а) и 50 (б) нм

Fig. 4. Pressure dependence of the parameter  $\delta W$  at the film/substrate interface in sputtering of Zr/Nb NMS with the thickness of alternating layers 100 (a) and 50 (b) nm

В результате было выявлено, что для НМС Zr/Nb характерно снижение влияния давления на параметр  $\delta W$  при уменьшении толщин чередующихся слоев. Далее анализировалась зависимость параметра  $\delta W$  на границе раздела пленка/подложка от частоты импульсов РЧ разряда при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 25 и 10 нм [3], результаты представлены на рис. 5.

Установлено, что для покрытий НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев до 25 нм наилучшее разрешение по глубине для границы пленка/подложка достигается при частоте импульсов РЧ 1 кГц. Параметр  $\delta W$  дает разрешение по глубине только для границы пленка/подложка, высокие значения данного параметра свидетельствуют о невозможности анализа НМС с толщиной чередующихся слоев менее 100 нм. Для характеристики разрешения по глубине относительно каждого слоя НМС используется параметр  $\delta z$  [4], который рассчитывается по формуле [5]:

$$I_s/I_o = \text{erf}(d/\sqrt{2}\delta z) \quad (1)$$

где  $d$  – толщина слоя НМС,  $I_o$  – исходная интенсивность свечения элемента,  $I_s$  – полученная в ходе анализа интенсивность свечения элемента,  $\delta z$  – разрешение по глубине для определенного слоя НМС. Расчеты производились для слоев Zr, по-

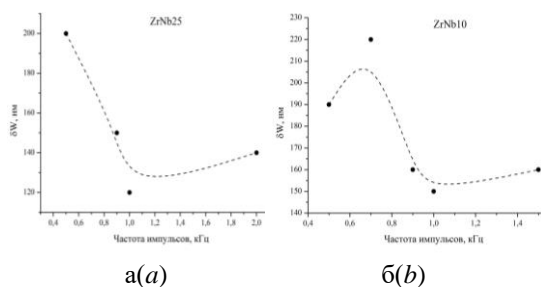


Рис. 5. Зависимость параметра  $\Delta W$  на границе раздела пленка/подложка от частоты импульсов РЧ разряда при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 25 (а) и 10 (б) нм

Fig. 5. Dependence of the parameter  $\Delta W$  at the film/substrate interface on the frequency of RF discharge pulses during sputtering of Zr/Nb NMS with the thickness of alternating layers 25 (a) and 10 (b) nm

сколько интенсивность их свечения выше Nb. При оптимизации режимов распыления значение  $I_0$  определялось как интенсивность свечения для первого слоя Zr. Результаты расчета разрешения по глубине  $\delta z$  в зависимости от глубины распыления для НМС Zr/Nb разной толщины представлены на рис. 6.

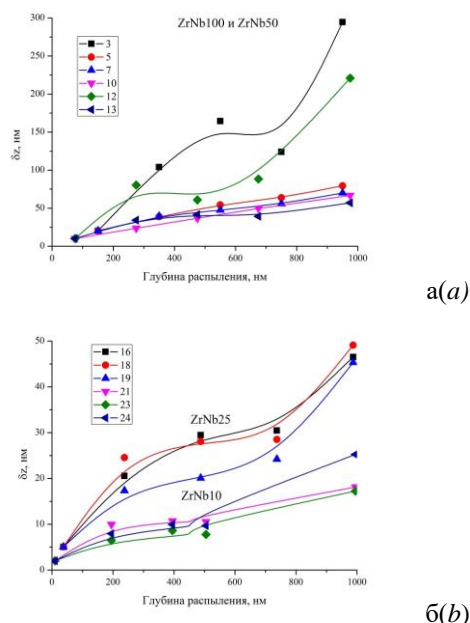


Рис. 6. Зависимость разрешения по глубине  $\delta z$  от глубины распыления НМС Zr/Nb при различных режимах распыления. Режимы распыления указаны в таблице 1

Fig. 6. Dependence of the depth resolution  $\delta z$  on the sputtering depth of NMS Zr/Nb at different sputtering modes. Sputtering modes are shown in Table 1

## Закключение

По анализу совокупности влияния па-

раметров распыления на основные характеристики ОЭС-ТР при анализе НМС Zr/Nb с разной толщиной покрытий, установлены оптимальные режимы. Для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм оптимальными параметрами являются: давление 700 Па, мощность 40 Вт, частота 2 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12.5 %. Для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 50 нм оптимальный режим: давление 650 Па, мощность 40 Вт, частота 1 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12.5 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

## Библиографические ссылки/ References

- Galindo R. E., Fornies E., Albella J. M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 1. Crater shape and sputtering rate effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005; 20(10): 1108-1115.
- Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G. C. Influence of argon pressure on the depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin films. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 2000; 29(2): 155-159.
- Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Marcus R. K. Influence of interfacial depth on depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin alumina films. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 2001; 31(9): 869-873.
- Galindo R. E., Fornies E., Munoz-Martin A., Climent F. A., Albella J. M. Nanometric resolution in glow discharge optical emission spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry depth profiling of metal (Cr, Al) nitride multilayers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2006; 61(5): 545-553.
- Galindo R. E., Fornies E., Albella J. M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 2. Evaluation of depth resolution function and application to thin multilayer coatings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005; 20(10): 1116-1120.

## РЕАЛИЗАЦИЯ НАГРЕВА ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТОЙ ПЛАЗМЫ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ

И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев

*Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,  
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия,  
lopatin@opee.hcei.tsc.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru*

В статье представлены результаты исследования работы системы для электронно-ионно-плазменного алитирования с использованием двух генераторов дуговой плазмы: генератора газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с термоэмиссионным катодом и генератора газо-металлической плазмы на основе дугового разряда с катодным пятном. Система питания разряда и питания образцов обеспечивает «элионный» режим работы, включающий два подрежима: подрежим ионной очистки образцов (ионный подрежим) и подрежим электронного нагрева образцов (электронный подрежим) путем последовательного переключения источников питания (разрядов и смещения) на основной анод (стенки вакуумной камеры) с площадью поверхности  $\approx 20 \times 10^3 \text{ см}^2$  и вспомогательный анод (держатель образца) с площадью поверхности  $\approx 200 \text{ см}^2$ . В ходе экспериментов исследовались зависимости средних значений токов и напряжений горящих разрядов от условий поддержания разряда, а также осциллографирование основных параметров работы системы в обоих подрежимах. Показано, что электронный подрежим работы системы характеризуется повышенным напряжением горения, что обусловлено образованием положительного анодного перепада в плазме. Такое распределение потенциала в разрядах обеспечивает эффективный нагрев образцы электронной составляющей плазмы разряда.

Работа поддержана грантом РФФИ и Росатом № 20-21-00111.

**Ключевые слова:** дуговой разряд; газовый разряд; распределение потенциала; ионная компонента плазмы; электронная компонента плазмы.

## REALIZATION OF HEATING BY ELECTRON COMPONENT OF ARC DISCHARGES PLASMAS

I.V. Lopatin, Yu.H. Akhmadeev

*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
2/3 Akademicheskoy Ave., 634055 Tomsk, Russia,  
lopatin@opee.hcei.tsc.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru*

The article presents the results of a study of the operation of a system for electron-ion-plasma alitization using two arc plasma generators: a gas plasma generator based on a non-self-sustained arc discharge with a thermionic cathode and a gas-metal plasma generator based on an arc discharge with a cathode spot. The power supply system of the discharge and the sample biasing power supply provides an "elion" mode of operation, which includes two submodes: a submode of ion cleaning of samples (ion submode) and a submode of electron heating of samples (electron submode) by sequentially switching power supplies (discharges and biasing) to the main anode (chamber inner walls) with a surface area of  $\approx 20 \times 10^3 \text{ cm}^2$  and an auxiliary anode (sample holder) with a surface area of  $\approx 200 \text{ cm}^2$ . In the course of the experiments, the dependences of the average values of currents and discharges burning voltages on the conditions for discharges burning were investigated, as well as oscillography of the main parameters of the system's operation in both sub-modes. It is shown that the electron sub-mode of the system operation is characterized by an increased burning voltage, which is due to the formation of a positive anode drop in the plasma. This potential distribution in the discharges ensures efficient heating of the samples by the electron component of the discharges plasmas.

The reported study was funded by RFBR and ROSATOM, project number 20-21-00111.

**Keywords:** arc discharge; gas discharge; potential distribution; ion plasma component; electron plasma component.



## ЛАЗЕРНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДИЭЛЕКТРИКАХ

А.А. Симонов, А.И. Камардин, Б.Д. Игамов, И.Х. Турапов

*Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН РУз,  
ул. Дурмон Юли 33, 100125 Ташкент, Узбекистан, Ayutor@mail.ru, kadmon@bk.ru*

Создана установка для проведения процессов вакуумного лазерного распыления таких материалов как Ti, Mo, Ta, Zr, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и других сплавов из вращающихся дисков в вакууме порядка  $10^{-3}$  Па на базе вакуумного поста ВУП-5. Исследованы покрытия таких материалов толщиной от 30-50 нм до 1 мкм на стекле К-8, ситалле СТ-50-1, монокристаллическом кремнии с оксидным слоем и слюде. Для формирования топологических рисунков на покрытиях также использована лазерная обработка и электрохимическое воздействие. Показана возможность создания цветных защитно-декоративных покрытий с рисунком и термочувствительных покрытий на основе силицида марганца.

**Ключевые слова:** вакуум; лазер; абляция; декоративное покрытие; диэлектрик; термочувствительность.

## LASER SPRAYING OF MATERIALS AND FORMATION OF FUNCTIONAL COATINGS ON DIELECTRICS

A.A. Simonov, A.I. Kamardin, B.D. Igamov, I.Kh. Turapov

*Scientific and technical center with design bureaus and experimental production  
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
33 Durmon Yuli Str., 100125 Tashkent, Uzbekistan, Ayutor@mail.ru, kadmon@bk.ru*

A device has been created for the implementation of vacuum laser sputtering of materials such as Ti, Mo, Ta, Zr, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and other alloys. Targets in the form of rotating discs are processed in a vacuum of the order of  $10^{-3}$  Pa by a pulsed laser with a power of 200 mJ at a pulse frequency of up to 15 Hz. The coatings of these materials with a thickness from 30-50 nm to 1  $\mu$ m on pre-chemically cleaned K-8 glass, ST-50-1 glass, monocrystalline silicon with an oxide layer and mica have been studied. To form topological patterns on coatings with an accuracy of 20-30 microns, laser processing and electrochemical exposure (anodic oxidation with a voltage of up to 200 V) were also used. The possibility of creating colored protective and decorative coatings with a pattern based on two-layer coatings of the Zr-ZrO<sub>2</sub> type and heat-sensitive coatings based on manganese silicide is shown.

**Keywords:** vacuum; laser; ablation; decorative coating; dielectric; thermal sensitivity.

### Введение

Наиболее перспективными являются экологически чистые вакуумные лучевые (лазерные) процессы получения и модификации материалов, нанесение функциональных покрытий, создание композиционных структур с заданными свойствами, покрытий сложного состава. Метод импульсного лазерного осаждения покрытий обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами (термическое напыление, электронно-лучевое испарение, магнетронное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия). В частности, он позволяет получать контролируемые по толщине тонкие покрытия с хорошими коррозионно- и химически

стойкими, оптическими и электрическими характеристиками при сравнительно низких температурах подложки и стабильной скорости осаждения. При этом не требуется проведение последующей термической обработки, которая, возможно, заменяется высокой энергией частиц лазерного эрозионного факела.

### Результаты эксперимента

Развитие представлений воздействия мощного лазерного излучения на вещество и анализ возникновения лазерной плазмы в приповерхностных областях проведен в ряде работ, например, [1, 2]. Для практического использования лазерного распыления материалов целесооб-

разно провести модернизацию стандартного технологического оборудования, например, на базе вакуумного поста типа ВУП-5.

С целью устранения недостатков в работе вакуумной части установки схема управления вакуумной системой была максимально упрощена для возможности работы надежной работы в ручном режиме. Для ввода лазерного излучения в рабочую камеру было разработано входное окно со стеклянной вставкой. В нижней части рабочей камеры ВУП-5 имеется технологическая заглушка в отверстии Ø 30 мм. Оснастка вакуумной камеры позволяла вращать вокруг оси распыляемую мишень и перемещать ее на 10-15 мм, вращать подложкодержатель с образцами диаметром до 80 мм и подавать на подложку напряжение до минус 300 В. Вакуумный пост позволял получать степень вакуума в рабочей камере с использованием азотной ловушки не хуже  $10^{-3}$  Па.

На рисунке 1 приведена конструкция одного из вариантов разработанного входного окна.

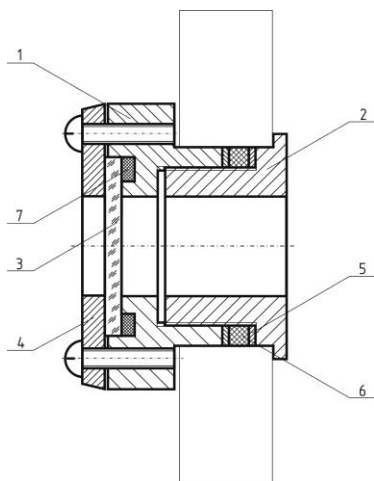


Рис. 1. Конструкция входного окна рабочей камеры: 1, 2 - стыкуемые фланцы; 3-стеклянное окно; 4 - прижимной фланец; 5 – уплотнение; 6 - шайба  
Fig. 1. Construction of the inlet window of the working chamber: 1, 2 - butting flanges; 3 - glass window; 4 - pressure flange; 5- seal; 5- washer

Излучение от технологического лазера с длиной волны 1.06 мкм имеет энергию в импульсе 60-200 мДж, длительность импульса 50 нс, частота повторения импуль-

сов 12-15 Гц. Излучение отражается от двух регулируемых по взаимному расположению зеркал на массивной станине. Использование системы двух зеркал позволяет регулируемо менять направление излучения и настроить траекторию луча для входа в вакуумную рабочую камеру через центр входного стеклянного окна (диаметр около 12 мм).

Около входного окна размещена подвижная линза, за счет перемещения которой возможна настройка фокусировки лазерного луча на поверхности плоской обрабатываемой мишени, в том числе, при ее вращении. Настройка позволяет менять диаметр сфокусированного излучения в видимых пределах 1-3 мм.

На рисунке 2 приведена рабочая оптическая схема импульсного лазерного распыления материалов в вакуумной рабочей камере.

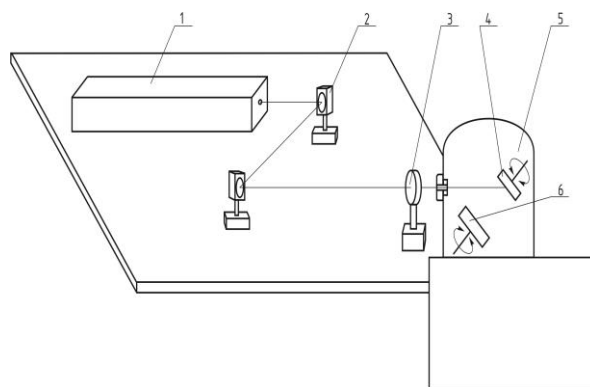


Рис. 2. Оптическая схема лазерного распыления материалов:

1 - технологический лазер; 2 - отражающие зеркала; 3 - фокусирующая линза; 4 - распыляемая мишень; 5 - подложкодержатель с образцами  
Fig. 2. Optical diagram of laser sputtering of materials  
1 - Technological laser; 2 - reflective mirrors; 3 - focusing lens; 4 - sputtering target; 5 - substrate holder with samples

На рисунке 3 представлена фотография вакуумной рабочей камеры с технологическими устройствами.

На рисунке 4 приведена фотография плазменного факела на мишени, возникающего при импульсной обработке поверхности материалов.

На рисунке 5 приведена фотография кремниевой мишени толщиной 420 мкм

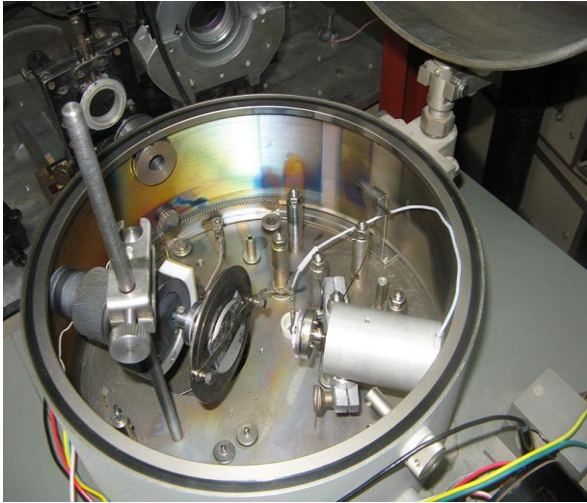


Рис.3. Вакуумная рабочая камера с технологическими устройствами  
Fig. 3. Vacuum working chamber with technological devices



Рис.4. Фотография плазменного факела на поверхности мишени  
Fig.4. Photo of a plasma flame on the target surface

после лазерного воздействия в вакууме. Видно образование сквозного отверстия диаметром около 560 мкм при стационарной обработке. При перемещении облучаемой мишени траектория обработки поверхности оказывается значительной и сквозные отверстия не образуются.

Для исследований использовались подложки из стекла К-8, ситалл типа СТ-50-1, монокристаллический кремний КДБ-10, в том числе с оксидным слоем около 0,5 мкм на поверхности и слюде. Образцы непосредственно перед нанесением покрытий очищались путем кипячения в перекисно-аммиачной смеси, промывались в воде и высушивались на центрифуге.

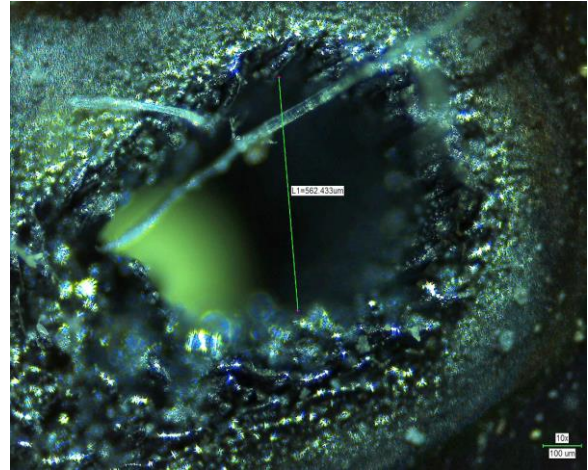


Рис. 5. Фотография поверхности кремния после лазерной абляции  
Fig. 5. Photo of silicon surface after laser ablation

Как показали исследования, толщина покрытий линейно растет с ростом числа лазерных импульсов. Слоеое электрическое сопротивление осаждаемых металлических покрытий зависит от толщины формируемого слоя и распыляемого материала. Как правило, при толщине покрытий из таких металлов как Та, Мо, Zr порядка 20-30 нм слоеое сопротивление достигает нескольких кОм/квадрат. При толщине порядка 100 нм составляет около 100 Ом/квадрат, а при толщине 400-600 нм опускается до 5-8 Ом/квадрат.

В рамках проводимых исследований были проведены пробы по нанесению покрытий термически чувствительных и полупроводниковых материалов на различные подложки. Высший силицид марганца (VSM-MnSi<sub>1.7-1.75</sub>), обладая даже в нелегированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью, представляет хорошую основу для разработки эффективного термоэлектрика р-типа. Особенности кристаллической структуры высшего силицида марганца (VSM) исследовались в ряде работ [3]. К настоящему времени установлено, что VSM имеет тетрагональную ячейку, вытянутую вдоль оси С. Для исследований использован сканирующий микроскоп Scios FEI Quanta 200 3D. На рисунке 6 приведены микрофотографии структуры VSM

Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>, осажденного на слюдяную подложку.

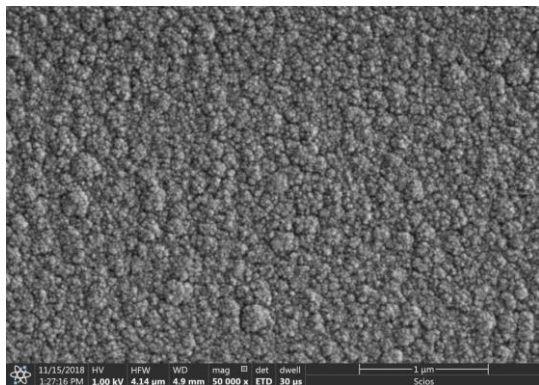


Рис. 6. Структура покрытия ВСМ на слюдяной подложке

Fig. 6. The structure of the coating of higher manganese silicide (HMS) on a mica substrate

Исследования показали возможность групповой обработки изделий типа искусственных и природных камней для нанесения на их поверхность цветных декоративных рисунков. Рисунки заранее проектируются на компьютере и используются для программирования установки лазерного гравирования (маркировки). При этом точность воспроизведения топологических размеров может достигать 20-30 мкм, что внешне не влияет на восприятие подавляющего большинства топологических рисунков.

Способ получения декоративных покрытий [4] включает нанесение на поверхность подложки покрытия циркония или тантала методом импульсного лазерного напыления с последующим формированием заданного топологического рисунка из электрически изолированных областей, которые подвергаются электрохимической обработке в растворах слабых кислот в режиме ограничения тока при напряжениях 5-250 В.

## Заключение

Модернизация вакуумных устройств позволяет проводить процессы лазерного осаждения различных материалов толщиной до 1 мкм, в том числе тугоплавких металлов и сплавов. Процессы могут быть использованы для формирования защитно-декоративных и термочувствительных покрытий.

## Библиографические ссылки

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции. *УФН* 2002; (172): 301-334.
2. Gladush G.G., Smurov I. Physics of laser materials processing: theory and experiment. Berlin: Springer, 2011. 490 p.
3. Орехов А.С., Клеchkовская В.В., Ракова Е.В., Соломкин Ф.Ю., Новиков С.В., Бочков Л.В. и др. Установление взаимосвязи микроструктуры и термоэлектрических свойств кристаллов высшего силицида марганца, легированных германием. *Физика и техника полупроводников* 2017; 51(7): 925-928.
4. Камардин А.И., Лисицын В.Г., Игамов Б.Д., Ким В.А. Способ получения декоративных покрытий. Решение о выдаче патента на полезную модель FAP 2018 0165 от 24.09.2020.

## References

1. Anisimov S.I., Luk'janchuk B.S. Izbrannye zadachi teorii lazernoj abljacii. *UFN* 2002; (172): 301-334. (In Russian)
2. Gladush G.G., Smurov I. Physics of laser materials processing: theory and experiment. Berlin: Springer, 2011. 490 p.
3. Orekhov A.S., Klechkovskaja V.V., Rakova E.V., Solomkin F.Ju., Novikov S.V., Bochkov L.V., et al. Ustanovlenie vzaimosvjazi mikrostruktury i termoelektricheskikh svojstv kristallov vysshego silicida marganca, legirovannyh germaniem. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 2017; 51(7): 925-928 p. (In Russian)
4. Kamardin A.I., Lisicyn V.G., Igamov B.D., Kim V.A. Sposob poluchenija dekorativnyh pokrytij Reshenie o vydache patenta na poleznuju model' FAP 20180165 ot 24.09.2020. (In Russian)



## СПОСОБ АНАЛИЗА ГЕЛЬ- ЭЛЕКТРОФОРЕГРАММ СО СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ФЛУОРЕСЦИИ

Д.С. Тарасов<sup>1), 2)</sup>, М.П. Самцов<sup>1)</sup>, Е.В. Малюшкова<sup>1)</sup>, И.И. Хлудеев<sup>2)</sup>, И.В. Семак<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, dmitrij-tarasov@list.ru

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,

В работе предложен макет сканирующего лазерного устройства с высоким спектральным разрешением для детектирования флуоресцирующих белков на электрофореграммах. Его конструкция основана на перемещаемой микрометрическими винтами платформы, на которой перпендикулярно исследуемой плоскости закреплен держатель световода лазерного флуоресцентного спектрометра. Устройство разрабатывалось для анализа связывания трикарбоцианиновых красителей с белками плазмы крови с помощью электрофореза белков (метод Лэмли в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия в восстанавливающих условиях). Для возбуждения флуоресценции использован лазер с длиной волны 684 нм. Подвод возбуждающего излучения к исследуемому образцу и свечения флуоресценции в полихроматор осуществлялся с помощью оптоволокон. Показано, что регистрация спектров флуоресценции дает дополнительную информацию для идентификации флуоресцентной метки и анализа ее состояния. На примере исследования с помощью гель-электрофореза окрашенных трикарбоцианиновыми красителями растворов бычьего сывороточного альбумина показана возможность обнаружения комплексов флуорофоров с белковыми молекулами.

**Ключевые слова:** трикарбоцианиновые красители; комплексобразование; белки плазмы крови; гельэлектрофорез; лазерная флуоресцентная спектроскопия.

## METHOD FOR ANALYSIS OF ELECTROPHOREGRAMS WITH SPECTRAL RESOLUTION OF FLUORESCENCE

Dmitri Tarasau<sup>1), 2)</sup>, Michael Samtsov<sup>1)</sup>, Elena Maliushkova<sup>2)</sup>, Ivan Khludeev<sup>2)</sup>, Igor Semak<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,  
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, dmitrij-tarasov@list.ru

The paper proposed model of the scanning laser device with high spectral resolution for detecting fluorescent proteins on electrophoregrams. Its design is based on the movable by micrometric screws platform, on which the holder of the optical fiber of the laser fluorescence spectrometer is fixed perpendicular to the plane under study. The device was developed to analyze the binding of tricarboyanine dyes to blood plasma proteins using protein electrophoresis (sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis under reducing conditions, Laemmli method). A laser with a wavelength of 684 nm was used to excite fluorescence. The supply of exciting radiation to the sample under study and the fluorescence into the polychromator was carried out using an optical fiber. It is shown that the fluorescence spectra registration provides additional information for the identification of the fluorescent label and analyze its condition. On the example of a study using gel electrophoresis of solutions of bovine serum albumin stained with tricarboyanine dyes, the possibility of detecting and identifying complexes of dyes with blood serum proteins has been shown.

**Keywords:** tricarboyanine dyes; complexation; blood plasma proteins; gel-electrophoresis; laser-induced fluorescence spectroscopy.

### Введение

Гель-электрофорез один из основных инструментов молекулярной биологии и биохимии для разделения и анализа белков. Разделение происходит за счет разницы скоростей движения анализируемых

макромолекул с разным соотношением молекулярной массы к заряду в постоянном электрическом поле. Путем использования флуоресцентных меток становится возможным определение молекулярной массы белковых макромолекул и их фраг-

ментов. Детектирование осуществляется по специфическому цвету флуоресценции метки.

При этом для обнаружения на электрофореграммах флуоресцирующих белков широкое распространение получила регистрация их изображений с помощью чувствительных CCD-матриц [1]. Как правило, флуоресцентное изображение в интересующем спектральном диапазоне регистрируется при использовании соответствующего набора фильтров. Такой мультиспектральный подход обеспечивает высокое пространственное разрешение при приемлемом уровне чувствительности. В то же время, спектральная селективность составляет от десятков до сотен нанометров. Во многих задачах информация о состоянии метки содержится в ее спектрально-люминесцентных характеристиках, что требует более высокого спектрального разрешения. Решение такой задачи возможно с использованием гиперспектральной аппаратуры, которая позволяет производить сканирование объекта при высоком спектральном разрешении. Для такого рода исследований возможно использовать сканирующую систему на основе платформы с координатным позиционированием световолоконного коллектора, который собирает регистрируемое излучение и доставляет его на вход спектрометра с использованием Y-образного зонда. Такое оборудование использовалось при исследовании взаимодействия индотрикарбоцианиновых красителей с белками плазмы крови [2]. Макет сканирующего устройства со спектральным разрешением конструктивно состоит из перемещаемой микрометрическими винтами платформы, на которой перпендикулярно исследуемой плоскости закреплен держатель световода лазерного флуоресцентного спектрометра. Путем перемещения светокolleктора вдоль белковых полос на электрофореграмме по флуоресценции определяли координаты молекул красителей. При этом информационным считался сигнал флуоресценции красите-

лей в случае его устойчивого превышения по сравнению с фоновым. В связи с тем, что на стадии окрашивания используются агрессивные среды, которые приводят к необратимой деструкции индотрикарбоцианиновых красителей, места локализации красителей на электрофореграмме определяли до начала процедуры окрашивания раствором Кумасси для визуализации полос белков. В обоих случаях координаты фиксировались относительно границ гелей, что позволило совместить распределение белков и индотрикарбоцианиновых красителей на электрофореграмме.

### Объекты и методы исследования

Основным объектом исследования выступал разработанный в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ симметричный индотрикарбоцианиновый краситель ПК1, который по многим параметрам перспективен для использования в качестве фотосенсибилизатора для ФДТ [3], а также два близких по структуре красителя – ПК2 и ПК3. У первого по сравнению с ПК1 отсутствуют полиэтиленгликоли на концевых группах, а у второго – хлорзамещенный ортофениленовый мостик.

В качестве модельной биологической среды использовался раствор бычьего сывороточного альбумина (концентрация белка 2 г/л). Растворы готовились в натрий-калиевом фосфатном буфере Дюльбекко (0.14 моль/л) с pH=7.4 (ФСБ). Концентрация белков в анализируемых на электрофореze образцах составляла 30 мкМ. Стоковые растворы красителей готовились в ФСБ. Краситель ПК2 обладает низкой растворимостью в воде, в связи с чем стоковый раствор для него готовился с 5 % содержанием этанола. Исследования проводились при двух концентрациях красителей – 30 мкМ и 10 мкМ. Исследования на электрофореze проводились для двух серий образцов: при комнатной температуре (22 °C) и при инкубации в течение 120 минут при 37 °C.



Для флуоресцентных измерений использовался лазерный флуоресцентный спектрометр, в котором для возбуждения флуоресценции использован лазер с длиной волны 684 нм. Подвод возбуждающего излучения к исследуемому образцу и свечения флуоресценции в полихроматор осуществлялся с помощью оптоволокон.

Анализ связывания красителей с белками в растворах БСА выполнялся с помощью электрофореза белков по методу Лэмли в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия в восстанавливающих условиях (SDS-PAGE). Электрофоретическое разделение белков проводили в 15 % полиакриламидном геле в диссоциирующих условиях. После детектирования красителя осуществляли осаждение белков в геле с помощью 30% раствора трихлоруксусной кислоты. Далее проводили окрашивание раствором Кумасси. После окрашивания, гель отмывали 7% уксусной кислотой до полного обесцвечивания фона.

Имеющееся в распоряжении оборудование позволяет исследовать на одной электрофореграмме до 9 образцов. Для определения молекулярной массы белков в одну из лунок вносили набор белков стандартов с известными молекулярными массами – от 10 кДа до 200 кДа. Полученные визуализированные электрофореграммы исследуемых образцов фиксировались с помощью фотоаппарата, и на снимки переносились координаты обнаружения красителей.

### Обсуждение результатов

Спектральные характеристики красителей в ФСБ определяются процессом агрегации молекул в водном окружении. Краситель ПК2 без ПЭГ является гидрофобным и в водном окружении агрегирует с образованием Н- и J-ассоциатов. В спектрах поглощения его растворов в ФСБ обнаруживаются полосы, соответствующие мономерам, Н- и J-агрегатам (рис. 1). Максимум полосы мономеров располагается вблизи 707 нм. Краситель ПК1 гид-

рофильный, его растворы в ФСБ представляют собой равновесную смесь мономеров и димеров Н-типа. Максимум поглощения мономеров располагается на длине волны 708 нм. Следует отметить, что при одинаковой концентрации краситель ПК1 в ФСБ агрегирован в меньшей степени по сравнению с его прекурсором без ПЭГ – ПК2. Анализ спектрально-люминесцентных свойств ПК3 в растворах в ФСБ позволяет утверждать, что его молекулы находятся преимущественно в форме мономеров (максимум поглощения – 746 нм).

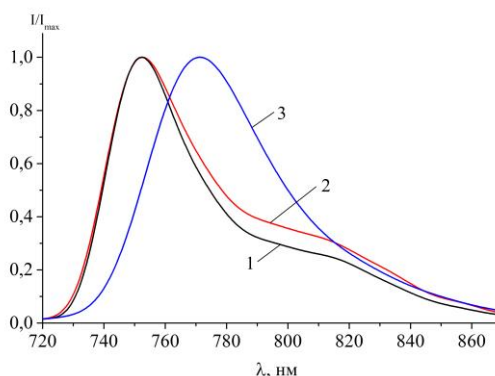


Рис. 1. Спектры флуоресценции трикарбоцианиновых красителей (10 мкМ) при возбуждении излучением с длиной волны 684 нм в натрий-калиевом фосфатном буфере Дюльбекко (0,14 моль/л) с pH=7,4; 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3

Fig. 1. Fluorescence spectra of tricarbo-cyanine dyes (10 μM) in Dulbecco's sodium-potassium phosphate buffer (0.14 mol/L) with excitation by radiation with a wavelength of 684 nm of solutions with pH = 7.4: 1 – PD1; 2 – PD2; 3 – PD3

Спектральные параметры растворов ПК1 и ПК2 в растворах БСА (рис. 2) резко отличаются от таковых в ФСБ: наблюдается смещение максимума поглощения (ПК1 – 724 нм, ПК2 – 734 нм) и флуоресценции (ПК1 – 755 нм, ПК2 – 761 нм) в длинноволновую область, уменьшается поглощение в полосе агрегатов, возрастает квантовый выход и время жизни флуоресценции. Не обнаружено влияние молекул БСА на спектрально-люминесцентные свойства ПК3, у которого отсутствует хлорзамещенный ортофениленовый мостик на полиметиновой цепи сопряжения.

В результате сканирования лазерным

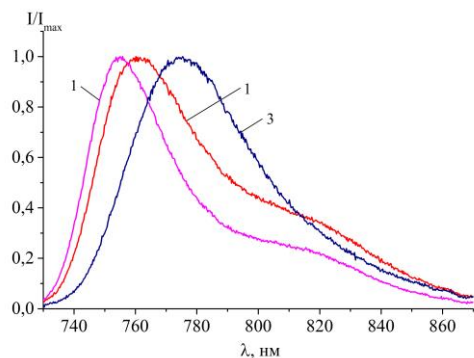


Рис. 2. Спектры флуоресценции при возбуждении излучением с длиной волны 684 нм растворов трикарбоцианиновых красителей (30 мкМ, 37 °С) в БСА для денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3  
Fig. 2. Fluorescence spectra with excitation by radiation with a wavelength of 684 nm of solutions of tricarbo-cyanine dyes (30 μM, 37 °C) in BSA for denaturing electrophoresis in polyacrylamide gel: 1 – PD1; 2 – PD2; 3 – PD3

флуоресцентным спектрометром гель-электрофореграммы обнаружено несколько позиций с выраженным сигналом, близким по спектральному составу со спектром флуоресценции исследованных красителей. На фотографиях гелей после окрашивания эти позиции отмечены метками (рис. 3). В пределах полос, соответствующих движению растворов БСА, не окрашенных красителями, не наблюдается никакого свечения при возбуждении лазером с длиной волны 684 нм.

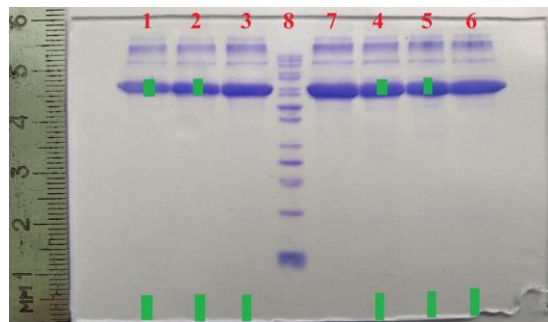


Рис. 3. Электрофореграммы окрашенных трикарбоцианиновыми красителями растворов БСА: 1 – ПК1, 22 °С; 2 – ПК2, 22 °С; 3 – ПК3, 22 °С; 4 – ПК1, 37 °С; 5 – ПК2, 37 °С; 6 – ПК3, 37 °С; 7 – раствор без красителей; 8 – набор белков стандартов с известными молекулярными массами  
Fig. 3. Electropherograms of BSA solutions stained with tricarbo-cyanine dyes: 1 – PD1, 22 °C; 2 – PD2, 22 °C; 3 – PD3, 22 °C; 4 – PD1, 37 °C; 5 – PD2, 37 °C; 6 – PD3, 37 °C; 7 – solution without dyes; 8 – set of protein standards with known molecular weights

Молекулярная масса бычьего сывороточного альбумина – 69 кДа, на электрофореграмме ей соответствует полоса вблизи (72±4) кДа. Здесь наблюдается выраженный сигнал флуоресценции образцов, окрашенных красителями ПК1 и ПК2 для обеих серий (рис. 4). Учитывая пространственное разрешение сканирующей системы, можно утверждать, что флуоресценция в данной области соответствует ковалентным комплексам ПК1 и ПК2 с альбумином. Максимум флуоресценции красителей ПК1 и ПК2 в комплексах с альбумином располагается на 754 нм и 762 нм соответственно (рис. 4), что в пределах погрешности коррелирует со значением данного параметра в исходных растворах красителей в БСА. Это указывает на то, что гель практически не оказывает влияние на спектры флуоресценции молекул красителя.

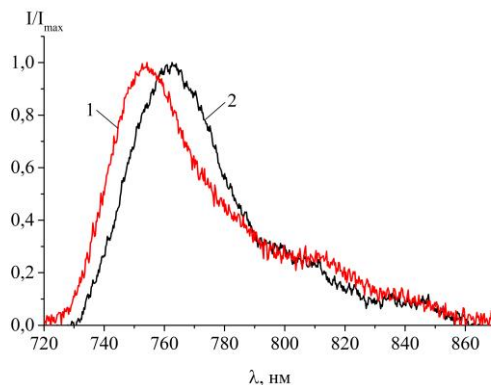


Рис. 4. Спектры флуоресценции комплексов трикарбоцианиновых красителей с альбумином на электрофореграмме при возбуждении излучением с длиной волны 684 нм: 1 – ПК1; 2 – ПК2  
Fig. 4. Fluorescence spectra with excitation by radiation with a wavelength of 684 nm of complexes of tricarbo-cyanine dyes with albumin on electropherogram

Для всех красителей обнаружен интенсивный сигнал флуоресценции на нижнем краю геля. Согласно экстраполяции стандарта, молекулярная масса объектов в этой области, соответствует приблизительно 1.5-6.0 кДа. При этом после окрашивания геля здесь не обнаруживаются визуальное присутствие каких-либо белков. Молекулярная масса исследованных красителей: ПК1 – 1270 Да, ПК2 – 740 Да,

ПКЗ –1117 Да. Учитывая точность определения координаты, справедливо утверждать, что в данной области обнаруживаются несвязанные с белками красители. Происходит bathochромное смещение максимумов спектров флуоресценции на ~8 нм по сравнению со спектрами красителей в ФСБ (рис. 5). Такое же смещение наблюдается при капельном нанесении растворов красителей в ФСБ на поверхность чистого геля. Разумно предположить, что в геле краситель переходит в окружение с более низкой полярностью по сравнению раствором ФСБ.

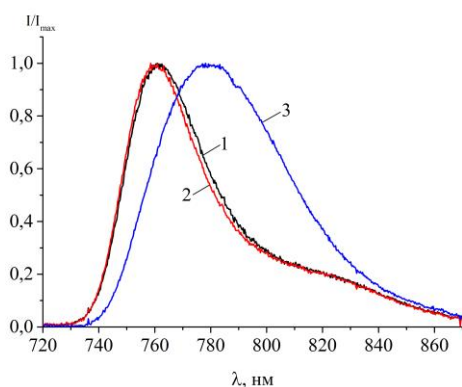


Рис. 5. Спектры флуоресценции при возбуждении излучением с длиной волны 684 нм несвязанных с белками трикарбоцианиновых красителей на электрофореграмме: 1 – ПК1; 2 – ПК2

Fig. 5. Fluorescence spectra with excitation by radiation with a wavelength of 684 nm of unbound to proteins tricarbo-cyanine dyes on electrophoregram

## Заклучение

В работе предложен макет сканирующего лазерного устройства с высоким спектральным разрешением для детектирования флуоресцирующих белков на электрофореграммах. Показано, что регистрация спектров флуоресценции дает дополнительную информации для идентификации флуоресцентной метки и анализа ее состояния. На примере исследования с помощью гель-электрофореза окрашенных трикарбоцианиновыми красителями

растворов бычьего сывороточного альбумина показана возможность обнаружения комплексов флуорофоров с белковыми молекулами.

## Библиографические ссылки

1. Shaner N.C., Campbell R.E., Steinbach P.A., Giepmans B.N., Palmer A.E., Tsien R.Y. Improved monomeric red, orange and yellow fluorescent proteins derived from *Discosoma* sp. red fluorescent protein. *Nature biotechnology* 2004; 22(12): 1567-1572.
2. Самцов М.П., Тарасов Д.С., Малюшкова Е.В., Хлудеев И.И., Луговский А.А., Семак И.В. Гель-электрофорез комплексов трикарбоцианиновых красителей с белками плазмы. В кн.: Медэлектроника–2020. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии: сб. науч. ст. XII Междунар. науч.-техн. конф. (10 декабря 2020 года), г. Минск, Республика Беларусь. Минск: БГУИР; 2020. С. 125-132.
3. Lugovski A.A., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Petrov P.T., Voropay E.S., Tarasau D.S., Istomin Y.P. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 2016; 316: 31-36.

## References

1. Shaner N.C., Campbell R.E., Steinbach P.A., Giepmans B.N., Palmer A.E., Tsien R.Y. Improved monomeric red, orange and yellow fluorescent proteins derived from *Discosoma* sp. red fluorescent protein. *Nature biotechnology* 2004; 22(12): 1567-1572.
2. Samtsov M. P., Tarasov D. S., Maliushkova E. V., Khludayev I. I., Lugovski A. A., Semak I. V. Gel-electrophoresis of complexes of tricarbo-cyanine dyes with blood plasma proteins. V kn.: Medelektronika–2020. Sredstva medi-tsinskoy elektroniki i novye meditsinskie tekhnologii: sb. nauch. st. XII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. (10 dekabrya 2020 goda), g. Minsk, Respublika Belarus'. Minsk: BGUIR; 2020. S. 125-132 (In Russian).
3. Lugovski A.A., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Petrov P.T., Voropay E.S., Tarasau D.S., Istomin Y.P. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 2016; 316: 31-36.

## ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ В ПЛАЗМЕ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Е.М. Толстопятов, В.А. Шелестова

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
ул. Кирова 32а, 246050 Гомель, Беларусь, etolstopy@mail.ru, sheles\_v@mail.ru*

Спектроскопическими методами изучены особенности формирования покрытий из плазмы октафторциклобутана в трубчатом цилиндрическом реакторе продольного разряда постоянного тока. Зарегистрировано наличие сплошного интенсивного излучения в области 400-700 нм, за которое, предположительно, ответственны крупные линейные фторуглеродные бирадикалы – продукты плазмоллиза молекул октафторциклобутана, образующиеся при низких значениях плотности мощности, вводимой в плазму. Показано, что осаждение фторполимерного покрытия происходит неравномерно по объему трубчатого реактора, с более высокой скоростью в прикатодной зоне.

**Ключевые слова:** плазма; покрытие; октафторциклобутан; полимеризация; реактор; разряд постоянного тока; эмиссионная спектроскопия; ИК-спектры.

## SPECIFIC FEATURES OF DEPOSITION OF A FLUOROPOLYMER COATING IN PLASMA OF A TUBULAR DC REACTOR

E.M. Tolstopyatov, V.A. Shelestova.

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,  
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, etolstopy@mail.ru, sheles\_v@mail.ru*

Spectroscopic methods were used to study the features of the formation of coatings from octafluorocyclobutane plasma in a tubular cylindrical reactor of a longitudinal DC discharge. The mean power density being introduced into the plasma was low, about 5-8 mW/cm<sup>3</sup>. The presence of a continuous intense radiation in the OES region of 400-700 nm is recorded, which is, presumably, emanated by large linear fluorocarbon biradicals - the products of plasmolysis of octafluorocyclobutane molecules in low power density introduced into the plasma. The maximal OES intensity of the continuous part of spectrum measured in the cathode area lies near 580 nm, compared to that in the anodic area – near 485 nm. The synthesis of coatings mainly from large fragments provides different properties of coatings as compared to the synthesis from difluorocarbene CF<sub>2</sub>, which occurs at high values of the power introduced into the plasma. The higher coating deposition rate is recorded in the cathode area.

**Keywords:** plasma; coating; octafluorocyclobutane; polymerization, reactor; direct current discharge; emission spectroscopy; IR spectra.

### Введение

Модифицирование поверхностей в плазме – эффективный метод изменения в нужном направлении их поверхностных свойств. Плазменная обработка в среде фторсодержащих газов, например, тетрафторэтилена (ТФЭ) или октафторциклобутана (ОФЦБ), применяется как для травления поверхностей в микроэлектронике, так и для формирования гидрофобного полимерного покрытия, близкого по составу к политетрафторэтилену (ПТФЭ) [1]. Результаты обработки зависят от состава и параметров плазмообразующей

среды, типа реактора и режимов электрического разряда.

Целью работы является изучение особенностей осаждения фторполимерного покрытия в плазме разряда постоянного тока в среде ОФЦБ.

### Оборудование и методы исследований

В качестве реактора использовалась кварцевая труба с внутренним диаметром 46 мм длиной 1000 мм, внутри которой закреплены кольцевые электроды. Межэлектродное расстояние составляло 240 мм. Разряд поддерживался источником постоянного тока вакуумной установ-

ки ВУП-4. Параметры газа-прекурсора устанавливались и поддерживались системой напуска СНА-2, давление газа составляло 13-15 Па.

Состояние плазмы в зонах реактора характеризовалось эмиссионными спектрами, регистрируемыми спектрометром HR2000 фирмы Ocean Optics, Inc., работающем в диапазоне длин волн 190-1100 нм. При регистрации спектров весь реактор укрывался от внешней засветки непрозрачным кожухом. Толщина формируемого покрытия в разных зонах реактора определялась кварцевыми датчиками, закрепленными на диэлектрической линейке на равном расстоянии друг от друга. На линейке также закреплялись кристаллы NaCl для последующего анализа обработанной поверхности методом ИК-спектроскопии.

Схема расположения подложек и кварцевых датчиков в пространстве анод-катод показана на рисунке 1.

ИК-спектры пропускания покрытий, получаемых на подложках из солей NaCl получали на спектрофотометре Specord M-80.

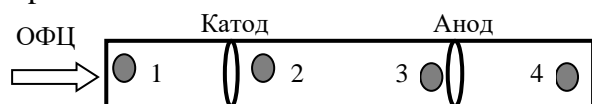


Рис. 1. Схема расположения подложек и кварцевых датчиков в трубчатом реакторе

Fig. 1. Layout of substrates and quartz sensors in a tubular reactor

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены эмиссионные спектры плазмы в катодной и анодной зонах реактора. Для сравнения дан спектр плазмы остаточных газов при пониженном по сравнению с рабочим давлении (рис. 2а).

Спектр сравнения объясняет присутствие линий атмосферных газов и паров масла откачной системы в эмиссионных спектрах плазмы ОФЦБ. Наиболее интенсивные и четкие линии в спектре атмосферных газов принадлежат молекулярному азоту и монооксиду углерода. Эмис-

сионный спектр плазмы при подаче в реактор ОФЦБ сохраняет те же линии азота и монооксида углерода в виде отчетливо выраженных пиков, но соотношение между ними изменяется. Если в спектре остаточных газов интенсивность излучения азота более чем в два раза превышала интенсивность линий СО, то в спектре смеси с ОФЦБ они имеют практически одинаковую интенсивность.

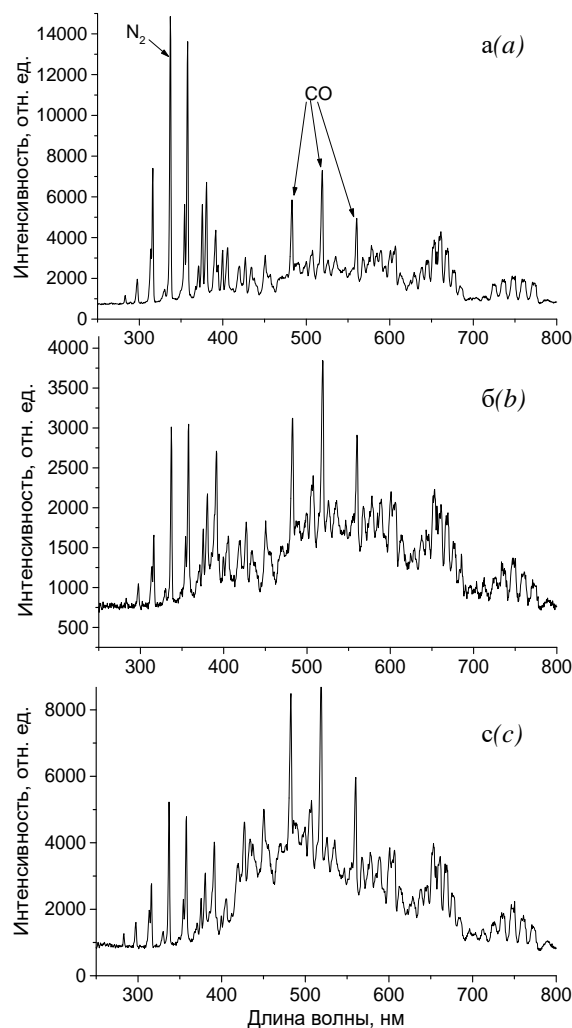


Рис. 2. Эмиссионные спектры плазмы: а – атмосферных газов; б – ОФЦБ в катодной зоне; с – ОФЦБ в анодной зоне

Fig. 2. Emission spectra of plasma: a – atmospheric gas; b – OFCB in the cathode space; c – OFCB in the anode space

При подаче в реактор ОФЦБ основной вклад в спектр дает излучение в диапазоне 400-700 нм (рис. 2б, с). Однако излучение в этом диапазоне не имеет характера узких пиков, а сливается в широкий горба-

тый континуум, на который накладываются узкие пики от остаточных газов. Предположительно, это связано с тем, что излучение в этом диапазоне формируется релаксацией возбуждений крупных многоатомных молекул и/или радикалов фторуглеродов. Эти молекулы/радикалы кроме электронного возбуждения имеют плотный набор близкорасположенных колебательных и вращательных уровней, между которыми и осуществляются релаксационные переходы с излучением.

При внешней схожести спектров в анодной и катодной зоне обнаружены и различия. Максимальная интенсивность излучения (за вычетом излучения остаточных газов) в катодной зоне приходится на участок вблизи 550 нм, в то время как максимум излучения в остальной части разрядного промежутка, включая анодную зону, смещен в сторону более коротких волн – максимум излучения приходится на участок вблизи 480 нм. Это свидетельствует о различии возбужденных состояний в катодной зоне и в остальной части разрядного промежутка. Из этого следует, что уровни возбуждения / ионизации, а также распределение продуктов диссоциации, в катодном пространстве и положительном столбе различаются. К сожалению, полученные спектры не позволяют идентифицировать состав и состояние излучающих молекул/радикалов. Можно предположить, что основной причиной является более высокая энергия воздействия на молекулы прекурсора в катодной зоне, где создается более высокая напряженность электрического поля, необходимая для обеспечения достаточной энергии положительных ионов для выбивания электронов из катода. Кроме этого, следует принять во внимание, что катодная зона расположена в месте ввода исходного ОФЦБ, и газовая смесь обогащена крупными циклическими молекулами, которые при диссоциации образуют крупные линейные бирадикалы типа  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  с высокой способностью к хемосорбции на поверхности. Коэффициент

диффузии таких фрагментов в газовой фазе имеет низкие значения, вследствие чего практически все образованные бирадикалы вступают в реакцию на поверхностях в прикатодной зоне реактора.

В проведенных экспериментах замечено, что интенсивность роста полимерного покрытия в прикатодном пространстве намного выше, чем в остальной части разряда. Изменение частоты кварцевых резонаторов, расположенных в местах 1-4, значительно отличалось между собой. Цифровые значения показаний привести затруднительно, т.к. наблюдался разброс показаний в нескольких экспериментах. Однако общее соотношение эффективности осаждения на датчиках 1-4 во всех экспериментах сохранялось. При этом на датчиках 1, 4 осаждения покрытия не обнаружено, на расположенном вблизи катода полимеризация происходила на порядок быстрее, чем возле анода.

В то же время существенной интенсивности эмиссии в диапазоне 220-280 нм, где должно по литературным данным проявляться излучение дифторкарбена  $\text{CF}_2$ , считающегося основным фактором полимеризации покрытий, не обнаружено. На основании этого, а также наличия излучения в диапазоне 400-700 нм, приписываемого тяжелым линейным фторуглеродам, можно сделать заключение о синтезе покрытий из них при низких значениях удельной мощности, вводимой в плазму.

По-видимому, отмеченные особенности эмиссионных спектров характерны для невысоких значений плотности мощности, вводимой в плазму – около  $5-8 \text{ мВт/см}^3$ . Сравнение используемых режимов с данными ряда работ, в которых состояние плазменной среды контролируется приборами эмиссионной спектроскопии, свидетельствует об использовании значительно более высоких мощностей. Так, в [2] в разряд вводилась ВЧ (13.56 МГц) мощность 800 Вт, что на два порядка превышает мощность, использованную в наших экспериментах.



Можно также предположить, что следствием использованных низкоинтенсивных режимов является немонотонность изменения толщины осажденных на датчиках покрытий по длине разрядного промежутка. Явно выраженная немонотонность по длине реактора, при которой на отдельных датчиках регистрировались скачкообразные изменения толщины на соседних датчиках, доходящие на некоторых до стравливания ранее сформированных покрытий, регистрировалась этом же реакторе при продольном импульсном разряде малой мощности.

Результаты спектроскопических исследований синтезированных на подложках NaCl покрытий приведены на рис. 3. На ИК-спектрах подложек, расположенных в непосредственной близости от катода и анода, наблюдается широкая полоса поглощения области  $1150\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , характерная для фторуглеродных групп  $\text{-CF}_2$ , которые обычно проявляются в области  $1150\text{--}1220\text{ см}^{-1}$  [3] (рис. 3, линия 2). Значительное уширение полос объясняется сшитой структурой образующегося покрытия [4]. Проявились концевые  $\text{-CF}_3$ -группы ( $980\text{ см}^{-1}$ ), что говорит о разветвленной структуре покрытия по сравнению со спектром ПТФЭ. В то же время на подложках № 1-2, находящихся за пределами электродов у краев реактора фторуглеродное покрытие на ИК-спектрах проявляется слабо: в виде широкой полосы практически на уровне фона (рис. 2, линия 1). Таким образом, подтверждается изложенный выше вывод о различиях в эффективности осаждения фторполимерного покрытия в разных местах трубчатого реактора.

Для объяснения этого необходимо учитывать сложный изменяющийся по длине реактора состав плазменной среды. В ряду полимеризационно-способных продуктов плазменного разложения ОФЦБ присутствуют бирадикалы, ион-радикалы, молекулярные ионы и нейтральные молекулы. Необходимо учитывать также возможность ступенчатой полимеризации, при

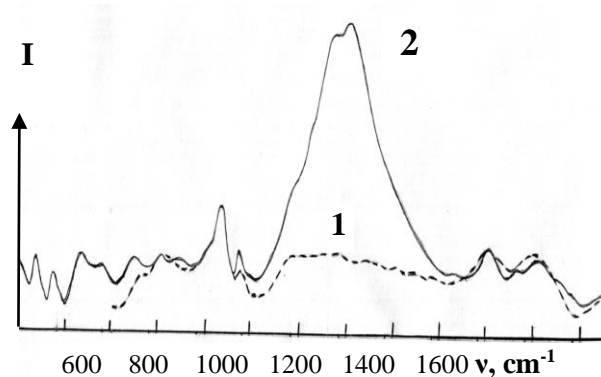


Рис. 3. ИК-спектры кристаллов NaCl за пределами электродной зоны (1) и возле катода и анода (2)  
Fig. 3. IR spectra of NaCl crystals outside the electrode zone (1) and near the cathode and anode (2)

которой некоторые полимеризационно-способные соединения, образованные при взаимодействии непосредственно в плазме, затем участвуют в гетерогенных реакциях на твердых поверхностях.

Известно, что при обработке поверхностей материалов из не прямых потоков продуктов плазмолиза фторуглеродов протекают конкурирующие процессы синтеза плазмополимера и его травления. По-видимому, соотношение между процессами полимеризации активных компонентов плазмы и травлением уже осажденного покрытия по длине трубчатого реактора значительно отличается.

### Заключение

Спектроскопическими методами изучены особенности формирования покрытий из плазмы ОФЦБ в трубчатом цилиндрическом реакторе продольного разряда постоянного тока. Установлено различие в эмиссионных спектрах плазмы в катодной и анодной зонах, а также наличие сплошного интенсивного излучения в области  $400\text{--}700\text{ нм}$ , за которое, предположительно, ответственны крупные линейные фторуглеродные бирадикалы – продукты плазмолиза ОФЦБ. Синтез покрытий из таких фрагментов обеспечивает иные свойства покрытий по сравнению с синтезом из дифторкарбена  $\text{CF}_2$ , который протекает при высоких значениях мощности, вводимой в плазму.

### Библиографические ссылки

1. Максимов А.И. в кн. Низкотемпературная плазма. Т.4. Плазмохимические технологии - Новосибирск: Наука; 1991. С.336-372.
2. Амиров И.И., Изюмов М.О. Влияние температуры стенки реактора на параметры фторуглеродной плазмы высокочастотного разряда низкого давления // В сб. трудов 5 международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии ISTAPC-2008, Иваново; 2008. С. 142-145.
3. Дехант И. И др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия; 1976. 470с.
4. Shelestova V.A., Zhandarov S. F., Grakovich P.N. Modification of surfaces in a fluorocarbon plasma for improving their adhesion to PTFE // Contributes papers of VI International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, Polifakt; 2009. P. 516 - 519.

### References

1. Maksimov A.I. v kn. Nizkotemperaturnaya plazma. T.4. Plazmokhimicheskie tekhnologii. Novosibirsk: Nauka; 1991. P. 336-372. (In Russian).
2. Amirov I.I., Izyumov M.O. Vliyanie temperatury stenki reaktora na parametry ftoruglerodnoy plazmy vysokochastotnogo razryada nizkogo davleniya // V sb. trudov 5 mezhdunarodnogo simpoziuma po teoreticheskoy i prikladnoy plazmokhimii ISTAPC-2008, Ivanovo; 2008. P. 142-145. (In Russian).
3. Dekhant I. et al. Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov. Moscow: Khimiya; 1976. 470 p. (In Russian).
4. Shelestova V.A., Zhandarov S. F., Grakovich P.N. Modification of surfaces in a fluorocarbon plasma for improving their adhesion to PTFE // Contributes papers of VI International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, Polifakt; 2009. P. 516 - 519.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ УСКОРИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА HVEE-500

В.С. Черныш, А.П. Евсеев, Ю.В. Балакшин, А.Д. Шпорин,  
Д.К. Миннебаев, А.В. Назаров, А.А. Шемухин  
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, Москва, Россия, chernysh@phys.msu.ru*

Представлено описание возможностей экспериментального комплекса HVEE-500 НИИЯФ МГУ, позволяющего проводить направленное модифицирование и исследования поверхностей и тонких пленок. Ускорительный комплекс оснащен четырьмя экспериментальными трактами, которые позволяют создавать, модифицировать и исследовать объекты нанометрового масштаба за счет эффектов распыления мишени, имплантации ионов, обратного рассеяния. Представлены описание и технические параметры экспериментальных трактов, в том числе предназначенного для проведения *in situ* ионной имплантации и спектрометрии Резерфордского обратного рассеяния. Показаны возможности комплекса в задачах инженерии дефектов за счет облучения ионами благородных газов в наноструктурированных материалах на примере углеродных нанотрубок и пористого кремния.

**Ключевые слова:** ионная имплантация; резерфордское обратное рассеяние; модификация и анализ поверхности.

## THE EXPERIMENTAL TECHNIQUES OF ACCELERATOR-BASED FACILITY HVEE-500

Vladimir Chernysh, Alexander Evseev, Yuri Balakshin, Artyom Shporin,  
Damir Minnebaev, Anton Nazarov, Andrey Shemukhin  
*Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1, Moscow, Russia, chernysh@phys.msu.ru*

A description of the capabilities of the experimental complex HVEE-500 of the Institute of Nuclear Physics of the Moscow State University, which makes it possible to carry out directed modification and study of surfaces and thin films, is presented. The accelerating complex is equipped with four experimental beamlines that allow one to create, modify and study nanoscale objects due to the effects of target sputtering, ion implantation, and backscattering ion detection. The description and technical parameters of experimental channels, including those intended for *in situ* ion implantation and Rutherford backscattering spectrometry, are presented. Special features of the facility are listed, such as the ability to obtain ions in a wide range of masses (up to 250 amu), high stability of the ion source and high voltage supply, target temperature regimes and several others, the prospects of their implementation in upcoming investigations are mentioned. The advantages of using ion-beam techniques are discussed in comparison to other methods of thin films investigation and modification of nanomaterials. The capabilities of the accelerator complex in the problems of engineering defects in nanostructured materials are shown, based on experiments with carbon nanotubes and porous silicon. It was demonstrated, that the structure and physical properties (wettability, paramagnetism) depend strongly on irradiation fluence with noble gases ions.

**Keywords:** ion implantation; Rutherford backscattering; surface modification and analysis.

### Введение

Уменьшение характерных размеров компонент электронной базы создает задачи, связанные с улучшением, измерением, созданием и оценкой свойств наноматериалов. Многие методики исследования имеют ряд недостатков, а именно, некоторые из них несут разрушающий характер, другие имеют недостаточное разре-

шение распределения элементов по глубине, что усложняет работу над этими элементами. Методики направленного модифицирования наноматериалов, связанные с химическим воздействием, зачастую оставляют побочные включения, а также оказываются крайне чувствительными к параметрам эксперимента, что затрудняет воспроизводимость результатов.

Ионно-пучковые методики модифицирования и исследования материалов призваны решить данные проблемы. С их помощью можно определить структуры и толщины слоев в многослойных покрытиях, процессы взаимодействия в данных слоях, определить элементный состав покрытий и модифицированных твердых тел, так же возможно изучать профили распределения по глубине примесных или имплантированных атомов, что дает преимущество над остальными методами. Использование ускоренных ионов дает возможность вводить любые требуемые химические элементы или создавать дефекты структуры и получать концентрации примесей и распределения, представляющие особый интерес.

Например, спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (ROR) позволяет изучать рост оксидных пленок на нержавеющей стали [1] и рост пленок GaN на кремнии при разработке экологически чистых источников энергии [2]. Так же при помощи ROR активно изучают возможные дефекты при разработке материалов для оболочек ядерных реакторов [3], транзисторы с высокой электронной подвижностью [4], твердотельные лазеры [5], метод активно применяется в археологии [6]. Кроме того, для определения стехиометрического состава не требуется использование эталонных образцов, поскольку сечения рассеяния для различных элементов хорошо известны и доступны. Именно поэтому ионно-пучковые методы исследования считаются абсолютными.

В данной работе дано описание возможностей уникального комплекса на базе ускорителя тяжелых ионов с энергиями до 500 кэВ, созданного в лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий НИИЯФ МГУ (<http://ionlab.sinp.msu.ru/>), приведены результаты использования ионно-пучковых методик в работе с наноструктурированными материалами.

## Результаты и их обсуждение

Ускорительный комплекс (рис. 1) осна-

щен четырьмя экспериментальными трактами, которые позволяют создавать, модифицировать и исследовать объекты нанометрового масштаба за счет эффектов распыления мишени, имплантации ионов, обратного рассеяния. Отличительными особенностями установки являются возможность получения ионов с энергией до 500 кэВ для однозарядных ионов, широкий диапазон ускоряемых масс (от 1 до 250 а.е.м.), высокая стабильность источника высокого напряжения, малая расходимость и малый разброс по энергиям пучка ионов, хорошо отсепарированный пучок вплоть до изотопов, возможный диаметр легируемых пластин до 150 мм, регулирование температуры подложки от температуры жидкого азота до 800°C.

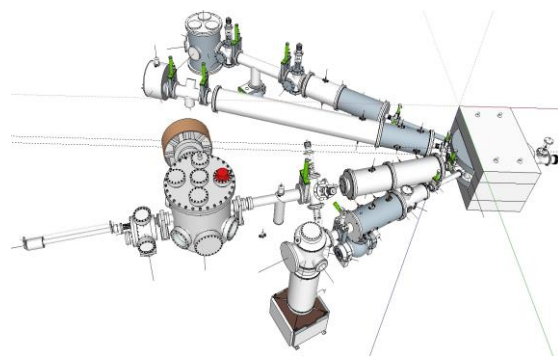


Рис. 1. Исследовательские линии экспериментального комплекса на базе ускорителя HVEE-500  
Fig. 1. Beamlines of the experimental complex based on the HVEE-500 accelerator

Экспериментальный тракт, предназначенный для изучения эффекта распыления мишеней под действием ионных пучков, функционирует в условиях сверхвысокого вакуума в среднем энергетическом диапазоне (50-500 кэВ). Специально разработанная коллекторная методика позволяет изучать угловые распределения распыляемых мишеней. Универсальная сверхвысоковакуумная установка с рабочим давлением  $\sim 4 \cdot 10^{-8}$  Торр с возможностью откачки до  $\sim 10^{-11}$  Торр при прогреве камеры и использовании титано-сублимационного насоса. Манипулирование образцов осуществляется гониометром с шагом 0.01 мм по осям и 0.01 градуса при повороте.

Экспериментальный тракт ионной им-

плантации применяется для легирования полупроводников с целью создания р-п переходов, гетеропереходов, низкоомных контактов. Ионную имплантацию в металлы применяют с целью повышения их твердости, износоустойчивости, коррозионной стойкости. При помощи инженерии дефектов в наноматериалах оказывается возможным управлять их электрофизическими, оптическими и магнитными свойствами. Линия ионной имплантации содержит системы фокусировки и сканирования формы ионного пучка, а также ловушку нейтральных частиц.

Экспериментальный тракт линии РОР состоит из ионопровода, экспериментальной камеры и спектрометрического тракта (рис. 2).

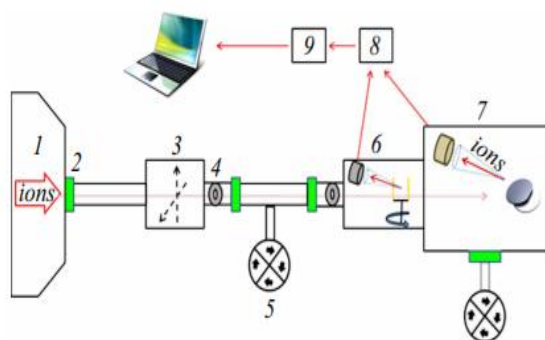


Рис. 2. Схема экспериментального тракта: 1 – направляющий магнит, 2 – вакуумные затворы, 3 – квадрупольная триплетная линза, 4 – прямоугольные диафрагмы, 5 – турбомолекулярные насосы, 6 – система мониторинга, 7 – экспериментальная камера, 8 – зарядово-чувствительный предусилитель-формирователь, 9 – усилитель

Fig. 2. Diagram of the experimental path: 1 – guide magnet, 2 – vacuum valves, 3 – quadrupole triplet lens, 4 – rectangular diaphragms, 5 – turbomolecular pumps, 6 – monitoring system, 7 – experimental chamber, 8 – charge-sensitive preamplifier-shaper, 9 – amplifier

После прохождения направляющего магнита (1) ускоренный пучок попадает в экспериментальный тракт, где он фокусируется квадрупольной триплетной линзой (3). Далее пучок коллимируется системой из двух прямоугольных диафрагм (4) с регулируемыми размерами (от  $0 \times 0$  до  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup>), после чего попадает в экспериментальную камеру (7) через систему мо-

ниторирования (6). При размерах двух диафрагм  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup>, расходимость пучка составляет  $0.12^\circ$  и растет с увеличением размеров отверстий. Система вакуумной откачки содержит два турбомолекулярных насоса (5) в сочетании с форвакуумными насосами и вакуумные затворы (2). Для быстроты замены образцов предусмотрена возможность предварительной откачки экспериментальной камеры дополнительным форвакуумным насосом. Рабочее давление в камере достигает порядка  $10^{-7}$  Торр. Ионы, долетевшие до образца, рассеиваются и регистрируются при помощи кремниевого поверхностно-барьерного детектора. Импульсы с детектора поступают на зарядово-чувствительный предусилитель-формирователь (8). С предусилителя сигнал проходит через усилитель (9), после этого сигнал поступает на многоканальный амплитудный анализатор. Гониометр позволяет осуществлять вращение образца вокруг трех осей и поступательное перемещение в вертикальном направлении, что дает возможность исследовать различные участки поверхности образца без изменения ориентации относительно пучка. Особую актуальность и ценность для решения материаловедческих задач представляет возможность проведения исследований в режиме *in situ*, то есть проведение направленного ионно-пучкового модифицирования и анализа образцов в едином вакуумном цикле.

Возможности ускорительного комплекса активно применяются для направленного модифицирования и анализа наноразмерных материалов, поверхностей и тонких пленок. Так, удалось изменить смачиваемость поверхности углеродных нанотрубок при помощи ионного облучения [7]. В частности, было обнаружено, что угол смачивания зависит от флюенса излучения: при меньших флюенсах образцы становятся супергидрофобными, с увеличением флюенса угол смачивания резко уменьшается. При этом чем больше диаметр нанотрубок, тем более высокий флюенс требуется для уменьшения угла

смачивания после достижения супергидрофобности.

При помощи ионного облучения исследовано разрушение и возрастания концентрации радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов при облучении пористого кремния пучками ионов  $\text{He}^+$  и  $\text{Ar}^+$  [8]. Пленки пористого кремния были изготовлены методом электрохимического травления и облучены пучками ионов благородных газов на ускорителе HVEE-500. Сдвиг линии кристаллической фазы в спектрах комбинационного рассеяния света использовался для оценки размеров нанокристаллитов в структуре пористого кремния при различных флюенсах облучения. При помощи метода электронного парамагнитного резонанса были получены зависимости спиновой концентрации от флюенса в пористой структуре после ионной имплантации. Показано, что ионное облучение различными флюенсами позволяет изменять размер нанокристаллитов. Установлено, что концентрация парамагнитных дефектов (оборванных связей) в пористом кремнии увеличивается с ростом флюенса ионного облучения и достигает значения  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Дано обоснование применению ионно-пучковых методик модифицирования для повышения эффективности контрастных веществ на основе пористого кремния в магнитно-резонансной томографии.

### Заключение

Исследовательский комплекс HVEE-500 позволяет применять широкий спектр ионно-пучковых методик для создания, модифицирования и исследования покрытий для задач микро- и наноэлектроники, задач материаловедения и других исследовательских задач. Особую актуальность и ценность для решения материаловедческих задач представляет возможность проведения исследований в режиме *in situ*. По-

казаны возможности направленной инженерии дефектов при помощи облучения ионами благородных газов для управления свойствами наноматериалов на примере углеродных нанотрубок и пористого кремния.

### Библиографические ссылки/ References

1. Horodek P., Siemek K., Kobets A.G., Kulik M., Meshkov I.N. Positron beam and RBS studies of thermally grown oxide films on stainless steel grade 304. *Appl. Surf. Sci.* 2015; (333): 96-103.
2. Lenka H., Meersschaut J., Kandaswamy P.K., Modarresi H., Bender H., Vantomme A., Vandervorst W. Dislocation density and tetragonal distortion of a GaN epilayer on Si (1 1 1): A comparative RBS/C and TEM study. *Nucl. Instrument. Method. Phys. Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2014; (331): 69-73.
3. Kummari V.C., Reiner T., Jiang W., McDaniel F.D., Rout F.D. Characterization of defects in n-type 4H-SiC after high-energy N ion implantation by RBS-channeling and Raman spectroscopy. *Nucl. Instrument. Method. Phys. Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2014; (332): 28-32.
4. Hallen A., Moschetti G. RBS channeling measurement of damage annealing in InAs/AlSb HEMT structures. *Nucl. Instrument. Method. Phys. Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2014; (332): 172-175.
5. Chuan-Lei Jia, Zhi-Ning Wei Damage properties in ion-implanted YbVO<sub>4</sub> crystals using RBS/Channeling study. *Physica B* 2014; (37): 1-3.
6. Alberic M., Muller K., Pichon L., Lemasson Q., Moignard B., Pacheco C., Fontan E., Reiche I. Non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS/EBS imaging reveals the lost polychromy and gilding of the Neo-Assyrian ivories from the Louvre collection. *Talanta* 2015; (137): 100-108.
7. Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Kushkina K.D., Stepanov A.V., Chernysh V.S., Chechenin N.G., Shemukhin A.A. MWCNT-based surfaces with tunable wettability obtained by He<sup>+</sup> ion irradiation. *Surfaces and Interfaces* 2021; (23): 100955.
8. Evseev A.P., Kozhemiako A.V., Kargina Yu.V., Balakshin Yu.V., Zvereva E.A., Chernysh V.S., Gongalsky M.B., Shemukhin A.A. Radiation-induced paramagnetic defects in porous silicon under He and Ar ion irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 2020; (176): 109061.



## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЭКСТРАКЦИИ ИНУЛИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

С.В. Янкевич, Г.В. Малинин

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,  
Московский пр. 15, 428015 Чебоксары, Россия, ds3617@mail.ru, malgrig6@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований воздействия ультразвуковых колебаний на инулинсодержащее сырье при разных вариациях гидромодуля, температуры и процесса перемешивания. Показан максимальный выход инулина при указанных вариациях. Собрана экспериментальная ультразвуковая установка на базе нового перспективного ультразвукового генератора с подмагничиванием, позволяющая работать с разными излучателями ультразвука. Разработана упрощенная методика определения энергетических параметров ультразвуковых колебаний для получения режима развитой кавитации и усиления ультразвукового эффекта при получении инулина из инулинсодержащего сырья. Определены оптимальные параметры нелинейных эффектов в химико-технологическом процессе получения инулина. Сделаны выводы по недостаткам экспериментальной ультразвуковой установки касательно энергетических характеристик вводимой ультразвуковой энергии.

Данное исследование проводилось с целью иллюстрации перспективности использования физических методов воздействия на среду для усиления экстракции инулина по сравнению с химическими способами.

**Ключевые слова:** экстракция; ультразвуковое воздействие; инулин; волновое сопротивление среды; развитая кавитация; интенсивность.

## METHOD OF DETERMINING ULTRASONIC ENERGY FOR ENHANCING EXTRACTION OF INULIN USING ULTRASONIC TECHNOLOGIES

S.V. Yankevich, G.V. Malinin

Chuvash State University,  
15 Moskovsky Ave., 428015 Cheboksary, Russia, ds3617@mail.ru, malgrig6@mail.ru

The present paper presents the results of experimental studies of the effect of ultrasonic oscillations on inulin-containing raw materials under different variations of the hydraulic module, temperature and mixing process. The maximum yield of inulin is shown under the specified variations. An experimental ultrasonic installation was assembled on the basis of a new promising ultrasonic generator with magnetization, which allows you to work with different ultrasound transducers. A simplified method of determining the energy parameters of ultrasonic oscillations has been developed to obtain a mode of developed cavitation and enhance the ultrasonic effect when producing inulin from inulin-containing raw materials. Optimal parameters of nonlinear effects in chemical-technological process of inulin production are determined. Conclusions were drawn on the disadvantages of the experimental ultrasonic installation regarding the energy characteristics of the introduced ultrasonic energy.

This study was conducted to illustrate the promise of using physical media techniques to enhance the extraction of inulin compared to chemical techniques. Other promising directions are also shown using also physical methods to improve inulin production technologies.

The use of ultrasonic technologies in the food industry in the future will be very much in demand by manufacturers since ultrasonic exposure improves the intensification of technological processes, increases the shelf life and reduces the cost of manufacturing the finished product.

**Keywords:** extraction; ultrasonic exposure; inulin; wave resistance of the medium; advanced cavitation; intensity.

### Введение

Ультразвуковые генераторы для интенсификации технологических процессов в пищевой промышленности можно приме-

нять для усиления экстракции сухих веществ из топинамбура или цикория с целью получения большего выхода инулина.

Объектом исследования являются ульт-

тразвуковые установки в технологических линиях производства инулина. Предметом исследования является ультразвуковое воздействие на инулинсодержащее сырье. Целью данной работы является практическое подтверждение усиления эффекта выхода инулина с помощью ультразвуковых технологий и разработка упрощенной методики определения необходимой ультразвуковой энергии. Задача работы состоит в том, чтобы научиться использовать и применять возможности ультразвука для интенсификации технологического процесса производства инулина.

### Приборы и материалы исследования

В ультразвуковой установке использовался ультразвуковой генератор с подмагничиванием силовой части [1]. Общая функциональная схема экспериментальной ультразвуковой установки представлена на рис. 1.

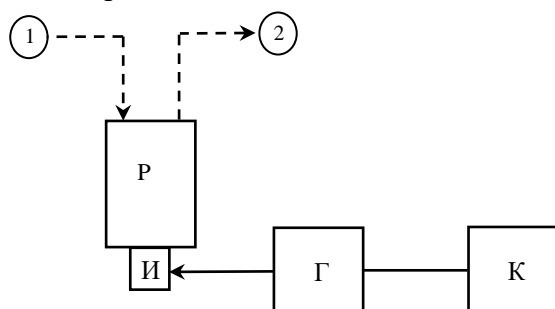


Рис. 1. Общая функциональная схема экспериментальной ультразвуковой установки по экстракции сухих веществ из топинамбура (цикория) с помощью ультразвука: Р – реактор, где происходит нагрев, перемешивание и ультразвуковая обработка; И – излучатели ультразвука; Г – ультразвуковой генератор для питания излучателей; К – компьютер для управления ультразвуковым генератором; 1 – подача стружки топинамбура или цикория из измельчителя; 2 – выгрузка жмыха

Fig. 1. General functional diagram of an experimental ultrasonic plant for extracting dry substances from girasol (chicory) using ultrasound: P - a reactor where heating, mixing and ultrasonic treatment take place; И - ultrasound transducer; Г - ultrasonic generator for transducer power supply; К - computer for ultrasonic generator control; 1 - supply of girasol or chicory chips from the grinder; 2 - burner unloading

Исследования включали проведение семи опытов по диффузии сухого вещества из инулинсодержащей стружки с

ультразвуковой обработкой и без нее (контроль). Оценка выхода инулина рассчитывалась из процентного выхода сухих веществ (как правило, в 100 % сухих веществ имеется 30-60 % чистого инулина). Поэтому максимальный выход сухих веществ дает также высокий выход самого инулина.

В качестве исходного сырья использовалась сухая стружка цикория. Варьировались гидромодуль (ГМ – соотношение веса сухой стружки и воды), температура процесса и дополнительно перемешивание. Процесс контролировался по содержанию сухого вещества в экстракте (основное вещество - инулин) и температуре. Исследования по влиянию ультразвука и гидромодуля на экстракцию растворимых сухих веществ в воду проводились при следующих условиях:

эксперимент 1:  $T = 62-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, контроль без ультразвука;

эксперимент 3:  $T = 60-64-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, ультразвук без перемешивания;

эксперимент 5:  $T = 52-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:10, ультразвук без перемешивания.

Полученные результаты по диффузии инулина из сухой стружки цикория представлены на рис. 2.

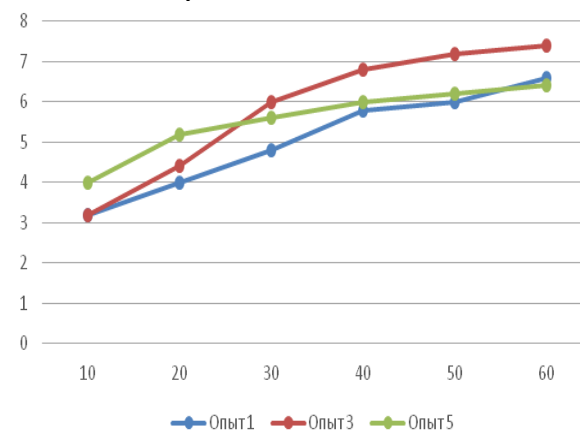


Рис. 2. Влияние ультразвука и гидромодуля на экстракцию (по оси абсцисс - время в мин., по оси ординат - выход сухих веществ в %)

Fig. 2. Effect of ultrasound and hydraulic module on extraction (along the abscissa axis - time in minutes, along the ordinate axis - yield of dry substances in%)

На основании проведенных экспериментов 1, 3, 5 можно сделать следующий

вывод: максимальное усиление экстракции растворимых сухих веществ в воду под действием ультразвука происходит в первые моменты времени начала работы устройства. Это связано с тем, что насыщенность воды газом находится на максимальном уровне в самом начале процесса. Далее вода дегазируется под действием ультразвука, и экстракция растворимых веществ в дальнейшем снижается.

Исследования по влиянию температуры, перемешивания и ультразвука на экстракцию растворимых сухих веществ в воду проводились при следующих условиях:

эксперимент 1:  $T = 62 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, контроль без ультразвука;

эксперимент 2:  $T = 20 - 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, ультразвук с перемешиванием;

эксперимент 3:  $T = 60 - 64 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, ультразвук без перемешивания;

эксперимент 6:  $T = 59 - 42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ГМ 1:8, ультразвук с перемешиванием.

Полученные результаты по диффузии инулина из сухой стружки цикория представлены на рис. 3.

На основании проведенных экспериментов 1, 2, 3, 6 можно сделать следующие выводы:

1. Проведение экстракции при более высокой температуре повышает интенсивность накопления растворимых сухих веществ в экстракте.
2. Проведение экстракции с использованием перемешивания при ультразвуковой обработке значительно интенсифицирует процесс диффузии, особенно в начале, так и при увеличении времени обработки.
3. Применение ультразвуковой обработки повышает температуру процесса, что приводит к интенсификации процесса.

### Результаты и их обсуждение

Таким образом, процесс накопления сухого вещества и, следовательно, инулина протекает интенсивнее с применением ультразвуковой обработки. Возникают вопросы: достаточна ли вводимая ультразвуковая энергия для получения макси-

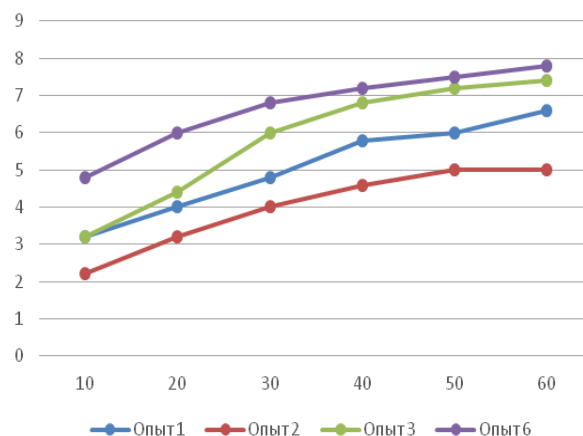


Рис. 3. Влияние температуры, перемешивания и ультразвука на экстракцию (по оси абсцисс - время в мин., по оси ординат - выход сухих веществ в %) Fig. 3. Effect of temperature, agitation and ultrasound on extraction (along the abscissa axis - time in minutes, along the ordinate axis - yield of dry substances in%)

мальной экстракции, каков режим работы установки при имеющейся интенсивности воздействия и каков минимальный порог вводимой ультразвуковой энергии?

Известно, что воздействие ультразвука на химико-технологические процессы осуществляется через эффекты первого и второго порядка. К эффектам первого порядка относят частоту, интенсивность, скорость, добротность и другие энергетические параметры ультразвуковой колебательной системы. К эффектам второго порядка относят нелинейные эффекты, развивающиеся в жидкости при распространении мощных акустических колебаний – кавитация (разрыв сплошности жидкости), акустические течения (звуковой ветер), пульсация газовых пузырьков и т. п.

Для упрощенной оценки энергетических показателей можно использовать эффекты первого порядка как теоретические расчетные физические величины, такие как частоту, интенсивность воздействия и добротность. Упрощенную методику определения энергетических параметров ультразвука можно представить следующим образом. Экспериментальная установка, представленная на рис. 1, состоит из четырех излучателей ультразвука. Общая удельная механическая мощ-

ность колебательной системы экспериментальной установки будет определяется следующим соотношением:

$$P_{\text{ОБЩ}} = n \cdot P, \quad (1)$$

где  $P$  - удельная механическая мощность одного излучателя,  $n = 4$  - количество излучателей.

Уравнение, по которому рекомендовано определять удельную механическую мощность одного излучателя, имеет вид [2]:

$$P = 0,063 \cdot V^2 \cdot Z \cdot S \cdot \delta_m^2 \cdot Q, \quad (2)$$

где  $V = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \xi_m$  - скорость распространения продольной волны в материале излучателя,  $f$  - резонансная частота излучателя,  $Z = \rho \cdot c$  - акустический импеданс излучателя,  $\rho$  - плотность материала излучателя,  $S$  - площадь поперечного сечения волновода излучателя,  $\delta_m$  - амплитуда относительного удлинения,  $Q$  - добротность излучателя.

К эффектам второго порядка относятся режимы, связанные с кавитацией в инулинсодержащей жидкости, характеризующиеся возникновением в жидкой среде кавитационных парогазовых пузырьков, которые, насыщая жидкую среду, образуют кавитационное облако, а это облако, в свою очередь, изменяет волновое сопротивление среды в сторону его уменьшения. Таким образом, для уменьшения волнового сопротивления среды необходимо увеличивать кавитационное облако в емкости, где озвучивается ультразвуком жидкая среда. Увеличение кавитационного облака зависит от роста количества кавитационных пузырьков  $b$  и линейно зависит от интенсивности ультразвукового воздействия  $I$  и определяется соотношением [3]:

$$b = \alpha \cdot (I - I_n), \quad (3)$$

где  $\alpha$  - экспериментально определяемая константа. Формула (3) описывает связь, в жидкой среде, между эффектами первого и второго порядка в ультразвуковой колебательной системе.

На графике рис. 4 видно, как с увеличе-

нием интенсивности ультразвукового воздействия  $I$  снижается волновое сопротивление среды [3].

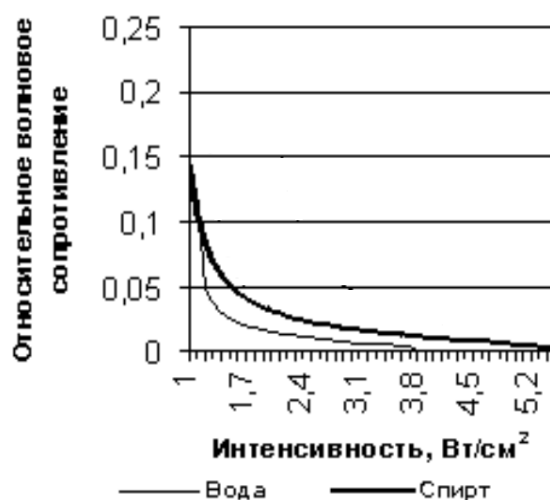


Рис. 4. Зависимость относительного волнового сопротивления среды от интенсивности воздействия для маловязких жидкостей: воды, спирта  
Fig. 4. Dependence of the relative wave resistance of the medium on the intensity of exposure for low-viscosity liquids: water, alcohol

Анализ представленных зависимостей на рис. 4 позволяет установить, что начиная с некоторого порогового значения волновое сопротивление обрабатываемой среды практически не изменяется, что соответствует режиму развитой кавитации. Неизменность волнового сопротивления, начиная с определенной пороговой интенсивности  $I_n$ , будем принимать в качестве критерия оптимальности вводимой УЗ энергии. Пороговая интенсивность воздействия  $I_n$  для создания большой кавитационной области и получения режима развитой кавитации, должна быть не ниже 3,8 Вт/см² (рис. 4). Экспериментальная ультразвуковая установка, показанная на рис. 1, имеет интенсивность воздействия  $I = 0,4$  Вт/см², и этого явно недостаточно для уменьшения волнового сопротивления среды и, следовательно, получения режима развитой кавитации во всем объеме реактора Р. Следовательно, экспериментальная ультразвуковая установка работает только в режиме зарождения кавита-

ции. Из (1) и (2) видно, что для увеличения интенсивности воздействия необходимо увеличивать  $n$ ,  $f$ ,  $Q$  или уменьшать площадь излучения  $S_{изл}$ .

### Заключение

Разработанная экспериментальная ультразвуковая установка позволяет повысить экстракцию инулина в пределах соответствующей интенсивности и работает в режиме зарождения кавитации, но не может работать в режиме развитой кавитации для осуществления максимальной экстракции. При дальнейшем проектировании ультразвуковых установок для использования их в технологических линиях производства инулина необходимо:

1. Выбирать излучатели ультразвука, которые могут работать на более высокой частоте и имеют хорошую добротность;
2. Увеличивать количество излучателей для повышения интенсивности воздействия для реализации режима развитой кавитации;
3. Выполнять расчет правильной геометрии изготовления технологических емкостей с минимальными размерами  $S_{изл}$  для реализации режима стоячей волны.

При определении нелинейных эффектов, необходимо:

1. Дополнительно подавать углекислый газ для продолжения кавитации;
2. Осуществлять перемешивание инулин-содержащей жидкости;
3. При большей продолжительности экстракции по времени температуру не повышать больше 60 °С, при меньшей продолжительности экстракции по времени температуру не повышать больше 80 °С.

### Библиографические ссылки

1. Янкевич С.В., Малинин Г.В. Обзор схемотехнических решений при построении силовой части ультразвуковых генераторов. *Вестник Чувашского университета* 2020; (1): 212-220.
2. Афанасьев В.А., Янкевич С.В. Магнитострикционные преобразователи и способы воздействия на колебательные системы. Материалы 9-й Всероссийской научно-технической конференции «Информационные технологии в электротехнике и электроэнергетике». (5-7 июня 2014 года), г. Чебоксары. Чебоксары: Издательство ЧГУ; 2014. С. 38-42.
3. Хмелев В.Н. Повышение эффективности ультразвуковых технологических аппаратов для кавитационной обработки жидких сред высокой вязкости. Бийск: Издательство Алтайского государственного технического университета; 2019. 59 с.

### References

1. Yankevich S.V., Malinin G.V. Obzor skhemotekhnicheskikh resheniy pri postroenii silovoy chasti ul'trazvukovykh generatorov [Schematic solutions overview for construction of ultrasonic generators power unit] *Vestnik Chuvashskogo universiteta* 2020; (1): 212-220. (In Russian).
2. Afanas'ev V.A., Yankevich S.V. Magnitostriktsionnye preobrazovateli i sposoby vozdeystviya na kolebatel'nye sistemy [Magnetostriuctive transducers and methods of action on oscillating systems] *Materialy IX Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Informatsionnye tekhnologii v elektrotekhnike i elektroenergetike»*. (5-7 iyunya 2014 goda), g. Cheboksary. Cheboksary: Izdatel'stvo ChGU; 2014. p. 38-42. (In Russian).
3. Khmelev V.N. Povyshenie effektivnosti ul'trazvukovykh tekhnologicheskikh apparatov dlya kavitatsionnoy obrabotki zhidkikh sred vysokoy vyazkosti [Increased efficiency of ultrasonic process apparatus for cavitation treatment of liquid media of high viscosity] *Biysk: Izdatel'stvo Altayskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*; 2019. 59 p. (In Russian).

## СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФИЛАМЕНТА В КРИСТАЛЛЕ ВАНАДАТА ИТТРИЯ, ВОЗБУЖДАЕМОЙ ИК ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

И.А. Ходасевич<sup>1)</sup>, Н.В. Ржеуцкий<sup>1)</sup>, Е.В. Луценко<sup>1)</sup>,

П.В. Емельянчик<sup>2)</sup>, П.А. Апанасевич<sup>1)</sup>, А.С. Грабчиков<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,

пр. Независимости 68-2, 220072 Минск, Беларусь, i.khodasevich@dragon.bas-net.by,

m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by, e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by,

apanasevich.pavel@gmail.com, a.grabtchikov@dragon.bas-net.by

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, fiz.emelyanc@bsu.by

В докладе представлены данные по экспериментальному исследованию спектральных и временных характеристик люминесценции филамента в кристалле ванадата иттрия (YVO<sub>4</sub>), возникающей вследствие возбуждения фемтосекундными импульсами с  $\lambda = 1040$  нм. Кристалл YVO<sub>4</sub> обладает высоким значением нелинейного показателя преломления ( $n_2 = 21.6 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт). Его использование представляется перспективным для преобразования инфракрасного фемтосекундного излучения в видимый диапазон спектра, поэтому характеристика люминесценции филамента представляет интерес. Полученные данные показывают, что зарегистрированный спектр люминесценции соответствует испусканию из зоны проводимости. Спектр люминесценции находится в области 370 - 535 нм. Полное время затухания сигнала люминесценции составляет около 5 мксек. Кривая затухания может быть представлена быстрой и медленной составляющими с характерными временами суб-микросекундного и микросекундного диапазонов – 0.26 мксек и 1.8 мксек соответственно.

**Ключевые слова:** инфракрасный фемтосекундный импульс; филамент; кристалл; YVO<sub>4</sub>; люминесценция; время затухания.

## SPECTRAL-TEMPORAL CHARACTERISTICS OF FILAMENT LUMINESCENCE IN YTTRIUM VANADATE CRYSTAL AT IR FEMTOSECOND PULSES EXCITATION

I.A. Khodasevich<sup>1)</sup>, M.V. Rzheutski<sup>1)</sup>, E.V. Lutsenko<sup>1)</sup>,

P.V. Emelyanchik<sup>2)</sup>, P.A. Apanasevich<sup>1)</sup>, A.S. Grabtchikov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics of the National academy of sciences of Belarus,

68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, i.khodasevich@dragon.bas-net.by,

m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by, e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by,

apanasevich.pavel@gmail.com, a.grabtchikov@dragon.bas-net.by

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,

fiz.emelyanc@bsu.by

We present at the first time the data on the spectral and temporal characterization of filament luminescence in yttrium vanadate crystal (YVO<sub>4</sub>) at femtosecond IR excitation. YVO<sub>4</sub> is attractive for applications in the femtosecond nonlinear optics as a medium with high value of nonlinear refraction coefficient ( $n_2 = 21.6 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/W). Nonlinear refraction can be used to strong focus femtosecond pulses propagating through medium. Intensive laser radiation and medium create so called “filament”. Filament can propagate on the long distance and is characterized by strong luminescence. The Yb:KYW laser pulses with 200 femtosecond duration, central wavelength near 1040 nm, repetition rate being 35 kHz and mean power of equal 1W were focused into the crystal. To avoid strong thermal effects the laser radiation was decreased by the mechanical chopper and polarizing attenuator. The luminescence signal from lateral side of the crystal was collected by the fiber and directed to the spectrometer MDR-23 with streak camera Hamamatsu C4334. The streak camera registered the spectrums and luminescence decay simultaneously.



Obtained data demonstrate the broad spectral band in the range of 370-535 nm. Its comparison with traditional spectrum of  $\text{YVO}_4$  luminescence excited by UV lamp radiation at 320 nm showed a very similar their forms, spectral range and maximum intensity peak locations. It allows us to make conclusion that the spectrum filament luminescence corresponds to  $[\text{VO}_4]^{3-}$ -complexes emission.

The registered temporal decay trace has the near 5 microsecond duration. Its decay curve can be approximate by the two exponents with the fast (sub microsecond) and slow (microsecond) scales. These decay times are equals to 0.26  $\mu\text{s}$  and 1.8  $\mu\text{s}$  accordingly and differ from lifetimes of  $[\text{VO}_4]^{3-}$  complexes luminescence, exciting CW UV or nanosecond VIS-IR radiation at room temperature (13-30  $\mu\text{s}$ ). So the filament luminescence corresponds to the conduction band emission, but its excitation mechanism has to be investigated.

**Keywords:** infrared femtosecond pulse; filament; crystal;  $\text{YVO}_4$ ; luminescence; decay time.

## Введение

Распространение интенсивного фемтосекундного импульса в оптической среде может сопровождаться самофокусировкой лазерного пучка [1] и генерацией суперконтинуума [2]. В последнее время обнаружено и широко исследуется в таких условиях формирование особой пространственной структуры, получившей название «филамент» и обуславливающей локализованное распространение фемтосекундного излучения в среде на расстояния, превышающие длину Рэлея. При определенных условиях нелинейные процессы, происходящие в пространственной области филамента, сопровождаются формированием низкотемпературной плазмы [3]. Развитие плазмы вносит изменения в нелинейность среды и влияет на преобразование фемтосекундного излучения [4].

Интерес к получению короткоимпульсного излучения длительностью вплоть до нескольких периодов поля, генерации электронов в объеме взаимодействия, реализуемых в условиях одновременного развития многих нелинейных процессов [3, 4], стимулируют изучение и подробную характеризацию спектрально-временных свойств люминесценции филамента, которые дают информацию о процессах, протекающих в среде, как во время действия фемтосекундного импульса, так и после его прекращения.

Одной из перспективных сред для такого исследования, обладающих высоким значением нелинейного показателя преломления, является кристалл ванадата иттрия ( $\text{YVO}_4$ ) ( $n_2 = 21.6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ) [5, 6],

известный также как комбинационно-активная и лазерная среда [7, 8].

## Результаты и их обсуждение

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований временных характеристик люминесценции, возбуждаемой излучением фемтосекундной лазерной системы в кристалле  $\text{YVO}_4$  в пространственной области филамента. Лазерная система включала генератор фемтосекундных импульсов на кристалле  $\text{Yb:KYW}$ , производящий последовательность фемтосекундных импульсов с центральной длиной волны 1040 нм при частоте следования 86 МГц. Часть импульсов с уменьшенной частотой следования направлялась в регенерационный усилитель, который производил выходное излучение средней мощностью 1 Вт, частотой импульсов 35 кГц и длительностью около 200 фемтосекунд. Чтобы избежать влияния тепловых эффектов, средняя мощность пучка ослаблялась выделением части импульсов механическим ослабителем. Импульсная мощность варьировалась поляризационным ослабителем, после чего пучок фокусировался ахроматической оптикой в кристалл при распространении вдоль оптической оси  $a$ . При этом в кристалле формировался филамент, сигнал люминесценции которого снимался через боковую поверхность кристалла с помощью оптоволокну и подавался на спектрометр МДР-23 со скоростной-камерой Hamamatsu C4334. Для сравнения также был зарегистрирован спектр люминесценции образца при ламповом возбуждении.

Спектральные характеристики кри-

сталла  $YVO_4$  и исследуемой в нем люминесценции приведены на рисунке 1.

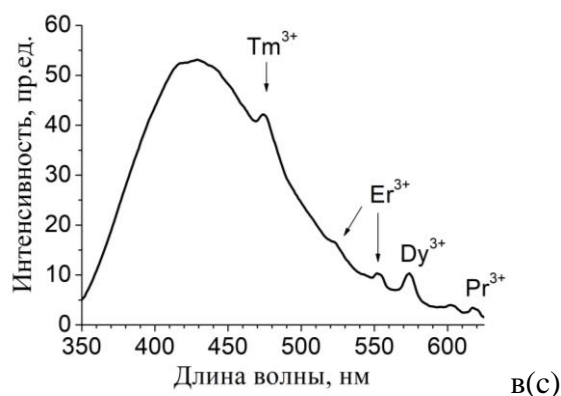
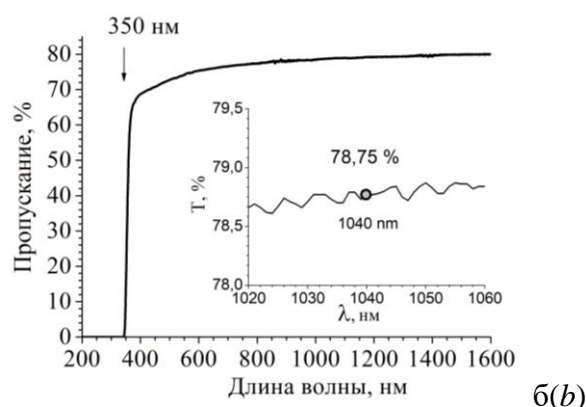
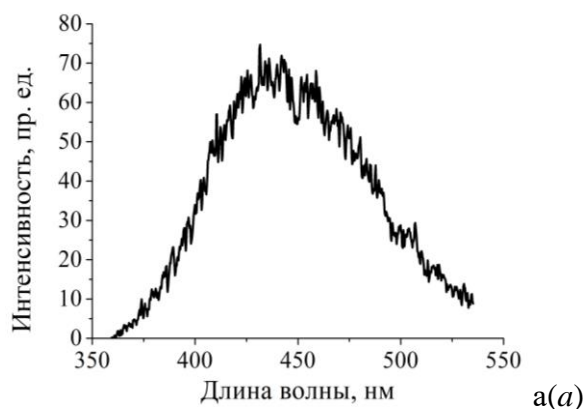


Рис. 1. Спектры кристалла  $YVO_4$ : а – люминесценции филамента; б – пропускания в диапазоне 200 – 1600 нм; в – люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм)  
Fig. 1. Spectra of  $YVO_4$  crystal: а – filament luminescence; б – transmission in 200 – 1600 nm range; в – luminescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm)

Спектр люминесценции, возбуждаемой фемтосекундным излучением, и приведенный на рисунке 1а, простирается от 370 до 535 нм. Его ширина по полувысоте достигает около 76 нм. Из приведенных данных по пропусканию кристалла  $YVO_4$  (рисунке 1 б) видно, что спектральный

диапазон до 350 нм соответствует поглощению в зоне проводимости. Форма спектра люминесценции филамента (рисунк 1а) и положение его максимума соответствует спектру люминесценции  $YVO_4$ , возбуждаемой в зону проводимости излучением лампы с  $\lambda = 320$  нм. Это позволяет сделать заключение о том, что люминесценция в области филамента обусловлена процессами, происходящими в кристаллической решетке [9, 10], в том числе возбуждением свободных носителей заряда [4] или высвобождением экситонов [11]. Несколько слабых пиков, присутствующих на длиноволновом крае в спектрах фундаментальной люминесценции  $YVO_4$  (рисунк 1в) и люминесценции филамента (рисунк 1а), соответствуют испусканию низкоконцентрированных примесей редкоземельных ионов в образце, которые также способны участвовать в процессах передачи энергии возбуждения [12, 10].

Результат измерения временных характеристик показан на рисунке 2.

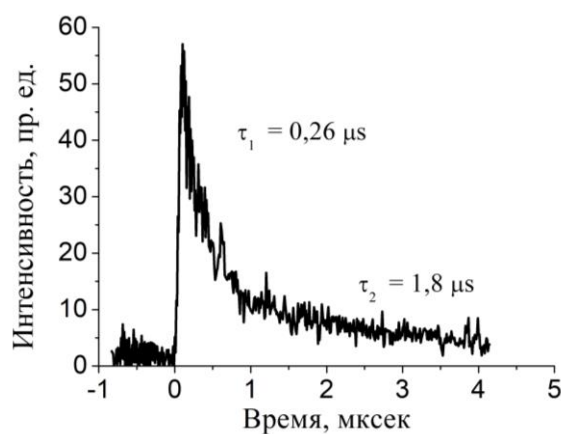


Рис. 2. Сигнал временной зависимости интенсивности люминесценции филамента. Частота следования лазерных импульсов 35 кГц  
Fig. 2. Temporal dependence of filament luminescence intensity. Repetition rate of laser pulses is 35 kHz

Время затухания характеризуется длительностью около 5 мкс (рисунк 2). Кривая затухания может быть аппроксимирована двумя экспонентами. Первая характеризует быструю стадию затухания с характерным временем 0.26 мксек. Вторая экспонента демонстрирует более медлен-

ный режим длительностью 1.8 мксек. Поскольку время рекомбинации электронов осуществляется на временах сравнимых с длительностью используемых нами фемтосекундных импульсов возбуждения [4, 13], то эти характерные времена указывают на процессы, протекающие уже после действия импульса.

Время жизни люминесценции ванадатных комплексов  $[\text{VO}_4]^{3-}$ , измеренное при комнатной температуре для термолюминесценции [9] и при возбуждении наносекундными импульсами видимого излучения [10], составляет 13 и 30 мксек соответственно, а временные зависимости являются одноэкспоненциальными. Микросекундный масштаб полученных нами данных качественно коррелирует с имеющимися представлениями о времени затухания интенсивности люминесценции зоны проводимости кристаллических диэлектриков при возбуждении фемтосекундными импульсами с  $\lambda = 800$  нм [14]. Наблюдаемые различия указывают на отличие механизма возбуждения люминесценции филамента, изучение которого является целью наших дальнейших исследований.

### Заключение

Изучены спектральные и временные характеристики люминесценции филамента в кристалле  $\text{YVO}_4$ , возбуждаемой фемтосекундными лазерными импульсами. Спектр люминесценции расположен в области 370-545 нм, длительность времени затухания составила более 5 мксек. Насколько нам известно, данные, характеризующие люминесценцию фемтосекундного филамента в кристалле  $\text{YVO}_4$ , получены впервые. Приводимые результаты важны для создания новых твердотельных преобразователей фемтосекундных импульсов.

### Библиографические ссылки

1. Ахманов С.А., Сухоруков А.П., Хохлов Р.В. Самофокусировка и дифракция света в нели-

нейной среде. *Успехи физических наук* 1967; 93(9): 19-70.

2. Alfano R.R., Shapiro S.L. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. *Physical Review Letters* 1970; 24(11): 592-594.
3. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media. *Physics Reports* 2007; 441: 47-190.
4. Bergé L., Skupin S., Nuter R., Kasparian J., Wolf J.-P. Ultrashort filaments of light in weakly ionized, optically transparent media. *Reports of Progress in Physics* 2007; 70: 1633-1713.
5. Vodchits A.I., Orlovich V.A., Apanasevich P.A. Nonlinear refractive index of vanadate crystals in the near IR region. *Journal of Applied Spectroscopy* 2012; 78: 918-921.
6. Bradler M., Baum P., Riedle E. Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- $\mu\text{J}$  pump pulses. *Applied Physics* 2009; B 97: 561-574.
7. Burakevich V.N., Lisinetskii V.A., Grabtchikov A.S., Demidovich A.A., Orlovich V.A., Matrosov V.N. Diode-pumped continuous-wave Nd:YVO<sub>4</sub> laser with self-frequency Raman conversion. *Applied Physics* 2007; B 86(3): 511-514.
8. Agnesi A., Pennacchio C., Reali G.C. High-power diode-pumped picosecond Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> laser. *Optics Letters* 1997; 22(21): 1645-1647.
9. Ronde H., Blasse G. The nature of the electronic transitions of the vanadate group. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1978; 40(2): 215-219.
10. Ryba-Romanowski W., Golab S., Solarz P., Dominiak-Dzik G., Lukasiewicz T. Anti-Stokes emission in undoped YVO<sub>4</sub>. *Applied Physics Letters* 2002; 80: 1183-1185.
11. Hsu Ch., Powell R.C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. *Journal of Luminescence* 1975; 10: 273-293.
12. Khodasevich I.A., Kornienko A.A., Pershukovich P.P., Aseev V.A., Khodasevich M.A., Grabtchikov A.S. Upconversion of IR Radiation in a KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal on Erbium and Thulium Ions in Trace Concentrations: Change of Excitation Schemes and Energy Transfer Through the Crystal Lattice. *Journal of Applied Spectroscopy* 2018; 84: 986-994.
13. Miirk V., Yaroshevich N. Exciton and recombination processes in YAG crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1995; 7: 5857-5864.
14. Kononenko V.V., Zavedeev E.V., Okhrimchuk A.G., Konov V.I. Excitation of an electronic subsystem of YAG crystal with femtosecond laser pulses. *Laser Physics Letters* 2017; 14: 066002.

### References

1. Akhmanov S.A., Sukhorukov A.P., Khokhlov R.V. Samofokusirovka i difrakciya sveta v

- nelinejnoj srede. [Self-focusing and diffraction of light in nonlinear medium]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* 1967; 93(9): 19-70. (In Russian).
2. Alfano R.R., Shapiro S.L. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. *Physical Review Letters* 1970; 24(11): 592-594.
  3. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media. *Physics Reports* 2007; 441: 47-190.
  4. Bergé L., Skupin S., Nuter R., Kasparian J., Wolf J.-P. Ultrashort filaments of light in weakly ionized, optically transparent media. *Reports of Progress in Physics* 2007; 70: 1633-1713.
  5. Vodchits A.I., Orlovich V.A., Apanasevich P.A. Nonlinear refractive index of vanadate crystals in the near IR region. *Journal of Applied Spectroscopy* 2012; 78: 918-921.
  6. Bradler M., Baum P., Riedle E. Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- $\mu$ J pump pulses. *Applied Physics* 2009; B 97: 561-574.
  7. Burakevich V.N., Lisinetskii V.A., Grabtchikov A.S., Demidovich A.A., Orlovich V.A., Mastrosov V.N. Diode-pumped continuous-wave Nd:YVO<sub>4</sub> laser with self-frequency Raman conversion. *Applied Physics* 2007; B 86(3): 511-514.
  8. Agnesi A., Pennacchio C., Reali G.C. High-power diode-pumped picosecond Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> laser. *Optics Letters* 1997; 22(21): 1645-1647.
  9. Ronde H., Blasse G. The nature of the electronic transitions of the vanadate group. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1978; 40(2): 215-219.
  10. Ryba-Romanowski W., Golab S., Solarz P., Dominiak-Dzik G., Lukasiewicz T. Anti-Stokes emission in undoped YVO<sub>4</sub>. *Applied Physics Letters* 2002; 80: 1183-1185.
  11. Hsu Ch., Powell R.C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. *Journal of Luminescence* 1975; 10: 273-293.
  12. Khodasevich I.A., Kornienko A.A., Pershukevich P.P., Aseev V.A., Khodasevich M.A., Grabtchikov A.S. Upconversion of IR Radiation in a KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal on Erbium and Thulium Ions in Trace Concentrations: Change of Excitation Schemes and Energy Transfer Through the Crystal Lattice. *Journal of Applied Spectroscopy* 2018; 84: 986-994.
  13. Miirk V., Yaroshevich N. Exciton and recombination processes in YAG crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1995; 7: 5857-5864.
  14. Kononenko V.V., Zavedeev E.V., Okhrimchuk A.G., Konov V.I. Excitation of an electronic subsystem of YAG crystal with femtosecond laser pulses. *Laser Physics Letters* 2017; 14: 066002.

## Авторский указатель / Author Index

Abadias Gregory	519	Stoliar Iuliana	396
Ahkapkina Anastasiya	396	Svito Ivan	242, 388
AlNeyadi A.S.	510	Tashlykova-Bushkevich I.	396
Ape Pavel	242	Trokhimchuck Petro	26
Ballweg Thomas	247	Tyschenko Ida	388
Barkouskay M.M.	513	Uglov V.V.	31, 510
Bouchalkha A.	510	Vlasukova L.	392
Bychanok Dzmitry	247	Volkov A.E.	128
Caffrey D.	392	Vuuren Arno	125, 128
Celzard Alain	247	Wendler E.	534
Derkach Angelica	396	Yaqoob A.M.	31
Douglas-Henry Danielle	119, 122	Zharov Alexander	247
Esipenko D.V.	31	Zhussupbekova A.	392
Fedotov Alexander	242, 388	Zlotski S.V.	31, 510
Fedotova Julia	242, 388	Абакшонок А.В.	489
Fierro Vanessa	247	Авакянц Л.П.	35
Gorbunov S.A.	128	Адамчик С.В.	401
Gorokhov Gleb	247	Адамчук Д.В.	281, 539
Ibrayeva Anel	125	Азарко И.И.	132
Izmailovich Ann	396	Акылбеков А.Т.	168
Jin K.	31	Алексеенко Н.А.	419, 453, 458
Korolev D.	392	Алибай Т.	109
Kuleshov A.K.	513	Амасев Д.В.	321
Kuzhir Polina	247	Анашкина Н.Е.	255
Macutkevic Jan	247	Анищик В.М.	340, 345, 523
Medvedev N.	128	Антонов В.А.	494
Mora N.	510	Апанасевич П.А.	612
Mutali Alisher	125	Артемчик А.Г.	561
O'Connell J.H.	119, 122, 125, 128	Асадчиков В.Е.	285
Parkhomenko I.	392	Асташинский В.М.	363, 378
Pashkewich Alexey	242, 388	Ахмадеев Ю.Х.	588
Romanov I.	392	Ахметова А.	383
Rusalsky D.P.	513	Баззал Ходор	414, 419
Rymzhanov R.A.	128	Балакшин Ю.В.	603
Saladukhin Ihar	519	Баран Л.В.	405
Skuratov V.A.	125, 128	Барелко В.В.	295
Sohatsky Alexander	125	Басалай А.В.	250
Stepanyuk N.A.	31	Белов А.И.	472
		Белько В.И.	137

Белько Н.В.	401	Головчук В.И.	349, 434
Бобровский В.И.	277	Гончаров В.К.	43, 444
Бобрышев Б.Л.	345	Горбацевич А.А.	43
Богатырев Ю.В.	114	Горбачев А.А.	439
Богданов С.Е.	318	Горбачук Н.И.	565
Бондаренко Г.Г.	141, 206	Горушко В.А.	340
Борздов А.В.	23	Грабчиков А.С.	612
Борздов В.М.	23	Грабчиков С.С.	114
Боровицкая И.В.	141, 206	Гракович П.Н.	47
Бородавченко О.М.	476	Гревцева И.Г.	151, 309
Босак Н.А.	405	Гринчук П.С.	552
Бринкевич Д.И.	259, 409	Гуринович В.А.	530
Брюханов В.В.	467	Гуркинов М.С.	552
Бумай Ю.А.	349, 434	Гусаков Г.А.	132, 401, 444
Бунин И.Ж.	255	Гутаковский А.К.	494
Бурмистров Е.Р.	35	Гущина Н.В.	274, 277
Буров Л.И.	565	Данилюк А.Л.	95, 100
Бушинский М.В.	405	Даулетбекова А.К.	168
Вабищевич Н.В.	259	Дауренбеков Д.	383
Вабищевич С.А.	259	Двуреченский А.В.	476
Валеев В.Ф.	354, 424	Деменчук Н.О.	373
Валько Н.Г.	523	Демин А.С.	141, 206
Варюхин В.Н.	40	Дерепко В.Н.	151, 156
Василенков Н.А.	114	Джумаев П.С.	237
Василец В.Н.	264	Дзагнидзе Г.М.	373
Васильев С.В.	269	Диков А.С.	237
Вдовин В.И.	494	Доросинец В.А.	281, 539
Веляев Ю.О.	264	Дорохов В.Г.	295
Вичужанин Д.И.	274	Дьячкова И.Г.	285
Власукова Л.А.	304	Дю В.Г.	52
Водчиц А.И.	77	Евдокимовс А.	378
Войтович А.П.	146	Евсеев А.П.	603
Володин В.А.	500	Евстигнеев М.П.	264
Воронин В.И.	277	Евстигнеева В.П.	523
Воропай Е.С.	414, 419, 570	Емельянчик П.В.	612
Вуурен А.	182	Епифанов Н.А.	141, 206
Вырко С.А.	210	Еркулов Р.М.	72, 215
Гаврилова Т.П.	424	Ермалицкая К.Ф.	570
Гайдар А.И.	141, 206	Жанылысов К.	109
Гайдук П.И.	429, 481	Живулько В.Д.	476
Галенко Е.Н.	505	Жидков М.В.	345
Герцрикен Д.С.	300, 318	Жилинский В.В.	557
Гиниятова Ш.Г.	168	Жук Ю.	304



Зажогин А.П.	453, 458	Кияшко М.В.	552
Зайков В.А.	534	Клопотов А.А.	290
Зайцева Н.В.	318	Ковалев А.И.	210, 233
Заяц Г.М.	178	Ковалева Я.А.	47
Звягин А.И.	359	Коваленко М.Н.	414, 453, 458
Здоровец М.В.	182	Коваль Ю.Н.	300
Земсков К.И.	77	Ковальчук Н.С.	196
Зиновьев В.А.	476	Ковивчак В.С.	463
Зиновьева А.Ф.	476	Козлова М.В.	210, 233
Злоцкий С.В.	552	Козловская К.Е.	449
Зноско К.Ф.	57, 62, 67	Козловский А.Л.	527
Золотов Д.А.	285	Козюков А.Е.	114
Ибраева А.Д.	182	Колесникова Е.А.	530
Иванов А.А.	405	Колобов Ю.Р.	345
Иванов А.Ю.	269	Комаров А.Ф.	178
Иванов И.А.	237	Комаров Ф.Ф.	178, 304, 534
Иванов Л.Ф.	47	Комарова Д.А.	574
Иванов Ю.Ф.	290, 335, 363	Конаков А.А.	472
Иванова А.Г.	449	Кондратенко Т.С.	151, 309, 359
Ивлев Г.Д.	304	Коновалов Д.А.	354
Игамов Б.Д.	589	Коновалова А.В.	132
Иешкин А.Е.	369	Кононенко В.В.	104
Изобелло А.Ю.	250	Константинов С.В.	534
Ильин А.С.	449	Константинова Е.И.	467
Исаханов З.А.	72	Корнеева Е.	182
Кабадулла Т.	109	Королев Д.С.	472
Казючиц В.Н.	160	Королик О.В.	160
Казючиц Н.М.	160	Костик О.Е.	146
Кайнарбай А.	383	Крупин А.Ю.	476
Калашников М.П.	290	Крутилина Е.А.	314
Калин Б.А.	237	Крылов А.И.	574
Калинин Л.А.	47	Ксенович В.К.	281, 539
Калинов В.С.	146	Кудрявцева А.Д.	77
Камардин А.И.	589	Кузьмицкий А.М.	250, 314
Каргин Ю.Ф.	52	Кулешов А.К.	530
Карпович И.А.	132	Курапцова А.А.	82
Кацюба А.В.	476	Курылев Н.В.	574
Киреев Д.С.	369	Куц П.П.	295
Кирилкин Н.С.	160	Лаптев Р.С.	584
Кирсанов А.А.	570	Ласковнев А.П.	250
Кирюхин Д.П.	295	Ластовский С.Б.	114, 218
Кистенева М.Г.	52	Латушкина С.Д.	561
Кичигина Г.А.	295	Латышев С.В.	206

Левчук Е.А.	164	Мутали А.К.	182
Лейви А.Я.	363	Мухаммад А.И.	481
Лигачев А.Е.	345	Мухтаров З.Э.	72
Ловшенко И.Ю.	579	Назаров А.В.	603
Ломыгин А.	584	Насонова Н.В.	330
Лопатин И.В.	588	Насриддинов С.С.	72
Луговский А.П.	401	Неверов Д.С.	565
Лукашевич М.Г.	349, 434	Никольская А.А.	472
Луценко Е.В.	612	Новицкий Н.Н.	505
Лядов Н.М.	434	Нуждин В.И.	354, 424
Лятун И.И.	467	Нурахметов Т.Н.	383
Мазанко В.Ф.	300, 318	О'Коннелл Ж.Г.	182
Макаренко В.М.	47	Овчинников В.В.	186, 274, 277
Макаренко Л.Ф.	164	Овчинников О.В.	151, 156, 359
Малашенко В.В.	40	Огородников Д.А.	191
Малашенко Т.И.	40	Оджаев В.Б.	196, 349
Малинин Г.В.	607	Олейничак А.	168
Малютина-Бронская В.В.	405	Омельченко А.А.	340
Малюшкова Е.В.	593	Орлович В.А.	77
Маматова М.	168	Павликов А.В.	485
Манат А.	109	Падух М.	141
Маресев А.Н.	77	Панарин А.Ю.	489
Маркевич В.П.	172, 218	Пархоменко И.Н.	304
Маркова Л.В.	453, 458	Патапович М.П.	414
Мартышов М.Н.	321, 449	Перепелица А.С.	151, 156
Мартьянов А.К.	210	Петлицкий А.Н.	196
Масляев С.А.	141, 206	Петрикова Е.А.	335, 363
Матвеев Е.В.	141	Петух А.Б.	250
Медведева И.Ф.	172	Петюкевич М.С.	290
Медведская П.Н.	467	Пилипенко В.А.	340
Миннебаев Д.К.	603	Пилько В.В.	201
Миронов В.М.	300, 318	Пименов В.Н.	141, 206
Миронов Д.В.	300, 318	Плотниченко В.Г.	481
Мискевич С.А.	178	Поволанский Е.И.	223
Митрофанов С.А.	574	Поддубная Н.Н.	505
Михайлов А.Н.	472	Поклонская О.Н.	210
Михайлова А.Б.	141	Поклонский Н.А.	210, 565
Могильный В.В.	325	Полисадова В.В.	290
Морозов Е.В.	141, 206	Поляк Н.И.	345
Мосунов А.А.	264	Понарядов В.В.	340
Моховиков М.А.	304	Попов В.П.	494, 500
Мудрый А.В.	476	Посылкина О.И.	561
Мурын Л.И.	172, 218	Потемкин Г.В.	345

Потопахин Л.В.	264	Сорока А.С.	349
Прищепа С.Л.	95	Сорокин Л.М.	285
Прокопенко Н.А.	363	Сохацкий А.С.	182, 574
Проскурнина Н.В.	277	Стальцов М.С.	237
Просолович В.С.	196, 259, 409	Станкевич А.И.	325
Протопопов Г.А.	114	Стемпичский В.Р.	579
Протосовская А.В.	223	Степанов А.Л.	354, 424, 485
Пузырев М.В.	43, 444	Ступакевич В.Ю.	43
Пухир Г.А.	330	Тамеев А.Р.	321
Радкевич А.В.	223	Тарасов Д.С.	570, 593
Ремнев Г.Е.	345	Тарков С.М.	494
Ржеуцкий Н.В.	612	Ташмухамедова Д.А.	215
Рогов А.М.	354, 424, 485	Тересов А.Д.	290, 335
Роговая И.С.	363	Терехов С.Н.	489
Романенко А.А.	439	Тетельбаум Д.И.	472
Романов И.М.	561	Толеков Д.	109
Руденик Н.Н.	314	Толкачева Е.А.	218
Русальский Д.П.	530	Толстомятов Е.М.	47, 90, 598
Русецкий М.С.	160	Трафименко А.Г.	95
Рутковская Л.С.	453, 458	Третинников О.Н.	223, 439
Рымжанов Р.А.	182	Тульев В.В.	547
Рязанцева М.В.	255	Турапов И.Х.	589
Савин К.А.	321	Тысченко И.Е.	494, 500
Самцов М.П.	401, 570, 593	Углов В.В.	552
Сасиновская И.П.	206	Уманская С.Ф.	77
Свито И.А.	210	Умирзаков Б.Е.	72, 215
Семак И.В.	593	Ураков А.Н.	215
Семенова Л.Е.	86	Фадеева Е.А.	172
Сенатулин Б.Р.	369	Файзрахманов И.А.	434
Серокурова А.И.	505	Фаррахов Б.Ф.	354
Сидоренко Ю.В.	132	Фаттахов Я.В.	354
Сидорова Т.Н.	543	Фельшерук А.В.	100
Симонов А.А.	589	Филипеня В.А.	196
Ситкевич А.Л.	269	Форш П.А.	321
Скрылева Е.А.	369	Хабарова И.А.	255
Скуратов В.А.	168, 182	Хайбуллин Р.И.	349, 434
Слежкин В.А.	467	Хантимеров С.М.	354, 424
Смагина Ж.В.	476	Хасанов О.Л.	290
Смирнов М.С.	151, 156, 359	Хлудеев И.И.	593
Смирнов С.В.	52	Хмельницкий Р.А.	228, 233, 500
Снитовский Ю.П.	579	Ходасевич И.А.	612
Соловьев Я.А.	196	Холод В.М.	552
Солодуха В.А.	340	Хомич А.А.	104, 228, 233

Хомич А.В.	210, 233	Шелестова В.А.	598
Храмцов Э.А.	325	Шемухин А.А.	603
Чаевский В.В.	557	Шестовский Д.В.	196
Чевычелова Т.А.	156, 309, 359	Шиманский В.И.	335, 373, 378
Черенда Н.Н.	250, 314, 363	Шкадаревич А.П.	325
Чернега Н.В.	77	Шпаковский С.В.	565
Чернов И.И.	237	Шпорин А.Д.	603
Черныш В.С.	369, 603	Шугуров В.В.	290, 363
Чиж К.В.	481	Шульган Н.И.	43
Чинь Н.Х.	419	Шумская В.Ю.	47
Чобот Г.М.	405	Эргашов Е.С.	215
Чумаков А.Н.	405	Ювченко В.Н.	178
Шаломов К.В.	274, 277	Юрьев В.А.	481
Шандаров С.М.	52	Юсупбекова Б.Н.	109, 383
Шарафутдинова А.М.	485	Юсупжанова М.Б.	215
Шарко С.А.	505	Якушевич А.С.	114
Шаронов Г.В.	132	Янкевич С.В.	607
Шевченко К.А.	570	Янковский Ю.Н.	196, 409
Шевченко М.А.	77	Яцко М.В.	378
Шевченко А.А.	405		

Научное издание

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

**Материалы 14-й Международной конференции,  
посвященной 100-летию Белорусского государственного  
университета**

**Минск, Беларусь, 21–24 сентября 2021 г.**

## **INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS**

**Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference  
Dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of the Belarusian State University**

**Minsk, Belarus, September 21–24, 2021**

На русском и английском языках

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *В. В. Углов*  
Компьютерная верстка *Л. В. Баран*

Подписано в печать 28.07.2021. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 72,07. Уч.-изд. л. 48,37. Тираж 20 экз.

Белорусский государственный университет  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика